

JEAN-SÉBASTIEN DUBÉ

**MODIFICATIONS HYDRODYNAMIQUES DU
COMPORTEMENT DES MÉTAUX LOURDS
DANS UN SOL HÉTÉROGÈNE PRÉSENTANT UNE
CONTAMINATION RÉSIDUELLE EN NAPL**

Étude sur la contamination mixte des sols

**Thèse de doctorat présentée en cotutelle
à la Faculté des Études Supérieures
de l'Université Laval
Québec**

**pour l'obtention de
du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)**

**Département de génie civil
Faculté des Sciences et de Génie
Université Laval
Québec**

et

**à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA)
Lyon, France**

pour l'obtention du grade de Docteur INSA

SEPTEMBRE 2001



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-65448-6

Canada

R É S U M É

Cette étude traite des interactions entre les métaux lourds et les liquides organiques non miscibles (NAPL) dans les sols. Ces interactions sont étudiées afin d'identifier les mécanismes d'influence des NAPL résiduels sur le comportement des métaux lourds. Les résultats ont démontré que les NAPL résiduels peuvent modifier ce comportement en altérant les conditions hydrodynamiques au sein du sol. La présence de NAPL résiduel accentue l'hétérogénéité du réseau poreux en déconnectant les macropores et les micropores. Ceci a pour résultat de confiner la phase aqueuse, avec les métaux lourds qu'elle transporte, au sein des chenaux préférentiels (ex. macropores). En conséquence, ceci peut entraîner une diminution de la rétention des métaux lourds, une augmentation de leur mobilité et une réduction de la capacité du sol à atténuer le flux métallique aqueux. Les résultats ont aussi souligné le rôle de la viscosité du NAPL, des conditions hydriques initiales du sol et de la vitesse d'écoulement aqueux sur l'importance de cette influence du NAPL résiduel.

Jean-Sébastien Dubé, M.Sc.

Doctorant

Rosa Galvez-Cloutier, Ph.D.

Professeur, Université Laval

Directrice de recherche

Thierry Winiarski, Docteur

Chargé de recherche, ENTPE

Directeur de recherche

R É S U M É

La contamination mixte des sols par les dérivés organiques pétroliers et les métaux lourds est une situation répandue et problématique dans les zones urbaines et industrialisées. Toutefois, aucun travail ne s'était penché, à ce jour, sur le rôle joué par les interactions entre les métaux lourds et les liquides organiques non miscibles (NAPL). La présente étude est donc une première à identifier les processus modifiant le transfert des métaux lourds en présence d'une contamination résiduelle de NAPL. Les objectifs de cette étude ont été de 1) vérifier la présence d'une influence des NAPL résiduel sur le transfert métallique dans les sols, 2) déterminer la nature de cette influence et 3) caractériser les mécanismes qui la déterminent. Les travaux entrepris ont permis d'identifier et de mesurer à l'échelle du laboratoire les mécanismes d'interaction NAPL-métaux dans les sols. Le dispositif expérimental privilégié a été la colonne de laboratoire, cette dernière permettant d'étudier l'influence d'un NAPL résiduel sur le transfert métallique dans le sol en fonction des modifications hydrodynamiques qu'il engendre.

Les travaux expérimentaux se sont déroulés en deux volets. Un premier volet a servi à identifier la nature des interactions NAPL-métaux et à proposer les mécanismes de ces interactions. Un second volet a permis de quantifier les mécanismes d'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux par modélisation mathématique. Les résultats de modélisation ont ensuite été utilisés pour interpréter de manière plus approfondie l'influence du NAPL résiduel sur le comportement des métaux lourds dans le sol. Les résultats ont montré que les NAPL résiduels peuvent modifier ce comportement en altérant les conditions hydrodynamiques au sein du sol. La présence de NAPL résiduel accentue l'hétérogénéité du réseau poreux en déconnectant les macropores et les micropores. Ceci a pour résultat de confiner la phase aqueuse, avec les métaux lourds qu'elle transporte, au sein des chenaux préférentiels (ex. macropores). En conséquence, ceci peut entraîner une diminution de la rétention des métaux lourds, une augmentation de leur mobilité et une réduction de la capacité du sol à atténuer le flux métallique

aqueux. Les résultats ont aussi souligné le rôle de la viscosité du NAPL, des conditions hydriques initiales du sol et de la vitesse d'écoulement aqueux sur l'importance de cette influence du NAPL résiduel.

Ces travaux ont montré que la présence conjointe dans un sol de contaminants de natures physico-chimiques différentes peut modifier de manière significative leurs comportements individuels. Pour certaines conditions étudiées, la présence de NAPL résiduel a grandement modifié la capacité du sol à atténuer un flux métallique contaminant. Il sera donc nécessaire de poursuivre l'étude des interactions NAPL-métaux dans les sols, car celles-ci peuvent avoir des répercussions importantes sur la prévision du risque engendré par ces contaminants et/ou sur les activités de restauration des terrains à contamination mixtes.

Jean-Sébastien Dubé, M.Sc.

Doctorant

Rosa Gálvez-Cloutier, Ph.D.

Professeur, Université Laval

Directrice de recherche

Thierry Winiarski, Docteur

Chargé de recherche, ENTPE

Directeur de recherche

R E M E R C I E M E N T S

Je voudrais d'abord exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de recherche :

- Mme Rosa Galvez-Cloutier, professeure au Département de génie civil à l'Université Laval.**
- M. Thierry Winiarski, chargé de recherche au Laboratoire des sciences de l'environnement de l'École Nationale des Travaux Publics de l'État.**

Tous deux ont su diriger et orienter ces travaux de manière compétente, tout en me laissant cette autonomie nécessaire à l'accomplissement d'une thèse de doctorat. Ils ont réussi, chacun à leur façon et malgré la distance, montrer une grande disponibilité et un intérêt constant pour ce projet. Pouvoir développer mes capacités de chercheur à leur contact a été une source de motivation constante.

Je voudrais aussi souligner le support essentiel de mes proches et de mes collègues et consœurs tout au long de ce périple de quatre ans. Je remercie infiniment mes parents pour leur soutien et leur encouragements assidus. Aussi, je n'exprimerai jamais assez toute ma reconnaissance et mon affection à ma conjointe, Mélanie, pour sa présence fidèle à mes côtés malgré les hauts et les bas de la thèse. Son aide précieuse et son support moral sans concession ont souvent réussi à me convaincre de persévérer en dépit des difficultés.

Parmi mes collègues et consœurs, je voudrais d'abord remercier Laurent Lassabatère qui a su partager avec moi toutes les interrogations et les angoisses du doctorant ainsi que les bons et mauvais moments des stages de cotutelles. Je remercie aussi mes compères et collègues Yann LeBihan et Donald Ellis pour les heures de laboratoires passées ensemble et les échanges métaphysiques hebdomadaires. En France, je remercie particulièrement Jérôme Crosnier, sans qui

les heures supplémentaires au LSE auraient été interminables et grâce à qui mes stages français ont revêtu un côté culturel. Je remercie aussi Laureline Février pour ses conseils en modélisation et surtout pour toutes ses démarches ayant facilité mon intégration au LSE et à la vie lyonnaise. Je remercie enfin, sans les nommer, car il y en aurait trop, tous les étudiants et étudiantes ainsi que les professeurs, les chercheurs et les techniciens avec qui j'ai partagé ces quatre années au Département de génie civil et au LSE.

Enfin, je souhaiterais remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG), le Fond pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) et le Fond de soutien au doctorat de l'Université Laval pour leur soutien financier. Je remercie également le Ministère de l'Éducation du Québec et le Ministère des relations internationales pour leur financement et pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre ma thèse dans le cadre des cotutelles Québec-France.

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
RÉSUMÉ (court)	i
RÉSUMÉ (long)	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIERES	vi
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES SYMBOLES	xvii
CHAPITRE I INTRODUCTION – LA CONTAMINATION MIXTE DU SOL ET SON CONTEXTE	1
1.1 Problématique générale de la contamination du sol	1
1.2 Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés	3
<i>1.2.1 Utilisation du concept de risque acceptable dans la politique de 1998</i>	5
1.3 De la caractérisation au suivi environnemental	7
<i>1.3.1 Le Technopôle Angus : Un exemple de réhabilitation selon la Politique de 1998</i>	8
1.4 La contamination mixte et ses implications	11
<i>1.4.1 Les métaux lourds</i>	12
<i>1.4.2 Les composés organiques</i>	13
<i>1.4.3 Mixité de la contamination</i>	14

1.5 But et objectifs de recherche	15
1.6 Organisation de la thèse.....	16
CHAPITRE II TRANSFERT DES MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS EN PRÉSENCE DE LIQUIDES ORGANIQUES NON MISCIBLES RÉSIDUELS	18
2.1 Approche systémique des aspects physico-chimiques du sol	19
2.2 Structure de recherche bibliographique	24
2.3 Transfert des métaux lourds dans les sols	25
2.3.1 Interactions entre le sol et les métaux lourds	25
2.3.1.1 Mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol	26
a) Adsorption et échange cationique	27
b) Précipitation et coprécipitation	28
c) Interactions avec la matière organique.....	29
d) Association avec la phase cristalline.....	29
2.3.1.2 Distribution géochimique des métaux lourds dans les sols	29
2.3.1.3 Relargage des métaux lourds retenus par la phase solide.....	30
2.3.2 Transport des métaux lourds dans les sols	32
2.3.2.1 Le sol en tant que milieu poreux continu	33
2.3.2.2 Écoulement en milieu poreux saturé.....	33
2.3.2.3 Écoulement en milieu poreux non saturé.....	34
2.3.2.4 Transport de solutés en milieu poreux.....	38
a) Transport de masse advectif-dispersif.....	38
b) Transport de masse diffusif.....	41
c) Diffusion moléculaire et dispersion mécanique	43
2.3.2.5 Réactions chimiques et transport : Équilibre et cinétique.....	45
a) Transport de solutés pour des réactions chimiques du groupe II	46
2.4 Structure du sol.....	47
2.4.1 Définition de la structure du sol.....	48
2.4.1.1 Sols granulaires	49
2.4.1.2 Sols agglomérés	49
2.4.2 Caractérisation de la structure du sol.....	50

2.5 Fonction de la structure dans l'écoulement et le transport des solutés :	
Écoulement préférentiel	52
2.5.1 Écoulement préférentiel et hétérogénéité structurale du sol : Macro- et mésoporosité	53
2.5.1.1 <i>Pression matricielle, intensité du flux d'infiltration et degré de saturation..</i>	54
2.5.1.2 <i>Densité et continuité des chenaux préférentiels.....</i>	55
2.5.1.3 <i>Contournement (« bypassing »)</i>	56
2.5.2 Écoulement préférentiel et instabilité du front de déplacement	57
2.5.3 Conceptualisation de l'écoulement et du transport préférentiels	60
2.5.3.1 <i>Identification de l'écoulement et du transport préférentiels.....</i>	62
2.6 Systèmes polyphasiques immiscibles en milieu poreux : cas des NAPL.....	63
2.6.1 <i>Tension interfaciale et pression capillaire.....</i>	64
2.6.2 <i>Perméabilité relative et écoulement polyphasique.....</i>	70
2.6.3 <i>Saturation résiduelle de NAPL.....</i>	72
2.6.3.1 <i>Degré de saturation de la phase aqueuse et perméabilité du milieu</i>	73
2.6.3.2 <i>Masse volumique, viscosité et tension interfaciale</i>	73
2.6.3.3 <i>Vitesse d'écoulement et conditions aux limites du domaine d'écoulement</i>	75
2.6.3.4 <i>Granulométrie, porométrie et géométrie du réseau poreux</i>	76
2.6.3.5 <i>Stabilité des ganglions de NAPL.....</i>	77
2.7 Impact du NAPL résiduel sur la structure du sol et sa fonction dans l'écoulement aqueux	78
2.7.1 <i>Impact sur la continuité du réseau poreux.....</i>	78
2.7.2 <i>Impact sur l'écoulement aqueux.....</i>	82
2.8 Impact du NAPL sur l'interface solide-liquide	82
2.9 Influence globale du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds dans les sols : Synthèse et hypothèses de travail.....	84
CHAPITRE III MATÉRIEL ET MÉTHODE	86
3.1 Plan méthodologique de l'étude.....	86
3.1.1 <i>Phase I – Modèle conceptuel.....</i>	87
3.1.2 <i>Phase II – Modèle physique expérimental.....</i>	88
3.1.2.1 <i>Volet I – Identification des processus interactifs</i>	88

3.1.2.2 Volet II – Étude des interactions hydrodynamiques et modélisation des écoulements.....	90
3.2 Matériel, dispositifs expérimentaux, techniques analytiques et outils mathématiques	92
3.2.1 Sols	92
3.2.1.1 Phase I – Remblais urbains à contamination mixte.....	92
a) Terrain T1.....	92
b) Terrain T2	93
3.2.1.2 Sol naturel non contaminé.	94
3.2.3 Dispositifs expérimentaux	96
3.2.3.1 Phase II/Volet I – Dispositif colonne de laboratoire à débit fixe	96
3.2.3.2 Phase II/Volet II - Dispositif colonne de laboratoire à charge fixe.....	97
3.2.4 Mise en place des NAPL résiduels	99
3.2.4.1 Phase II/Volet I	99
3.2.4.2 Phase II/Volet II.....	102
3.2.5 Solutions.....	102
3.2.5.1 Phase II/Volet I	102
a) Traceur (solution de KBr)	102
b) Solution aqueuse de métaux lourds.....	103
3.2.5.2 Phase II/Volet II.....	103
a) Traceur (solution de KBr)	103
b) Solution aqueuse de métaux lourds.....	103
3.2.6 Protocoles expérimentaux	107
3.2.6.1 Phase II/Volet I – Essais en colonnes de laboratoire à débit fixe	107
3.2.6.2 Phase II/Volet II – Essais en colonnes de laboratoire à charge fixe.....	107
3.2.6.3 Phase II/Volet II – Cinétique de rétention	108
3.2.7 Techniques analytiques et instrumentales.....	109
3.2.7.1 Phase I – Caractérisation des remblais urbains à contamination mixte.....	109
a) Préparation des échantillons.....	109
b) Techniques analytiques pour la caractérisation physico-chimique des remblais	109

3.2.7.2 Phase I & Phase II/Volet I – Distribution géochimique des métaux lourds par extractions séquentielles sélectives (ESS)	111
3.2.7.3 Phase I – Microscopie électronique à balayage (MEB)	111
3.2.8 Outils mathématiques	112
3.2.8.1 Phase II/Volet I&II – Calcul de la taille maximale des ganglions	112
3.2.8.2 Phase II/Volet II - Modélisation des écoulements	113
a) Méthode des moments.....	113
b) Modèles.....	113
c) Calcul des Temps de Séjour Caractéristiques (TSC)	116
3.3 Contrôle et assurance de la qualité.....	119
CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION	120
4.1 Phase I – Modèle conceptuel	120
4.1.1 Contaminants et historique de contamination.....	121
4.1.1.1 Caractérisation des remblais contaminés mixtes.....	122
4.1.2 Structure du sol et hydrodynamique	127
4.1.3 NAPL résiduel.....	128
4.1.3.1 NAPL résiduel à l'interface sol :solution	129
4.1.4 Paramètres du modèle	130
4.1.6 Conclusions sur la définition du modèle conceptuel.....	132
4.2 Phase II – Modèle physique expérimental	133
4.2.1 Volet I – Identification des effets du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds	133
4.2.1.1 Emprisonnement et caractérisation du NAPL résiduel.....	133
4.2.1.2 Identification des effets hydrodynamiques	135
a) Profils d'élution du traceur.....	135
i) Condition de référence	135
ii) Conditions NAPL.....	136
b) Profils d'élution des métaux lourds	138
i) Condition de référence	138
ii) Conditions NAPL.....	141

c) Neutralisation de l'acidité de la solution infiltrante	142
i) Condition de référence	143
ii) Condition NAPL	144
d) Profils de migration des métaux lourds.....	145
i) Condition de référence	145
ii) Conditions NAPL.....	148
e) Conclusions sur l'identification des effets hydrodynamiques du NAPL résiduel	149
4.2.1.3 Identification des effets géochimiques	150
a) Condition de référence	151
b) Conditions NAPL.....	152
4.2.2 Conclusions du volet I	155
4.2.3 Volet II – Étude des effets hydrodynamiques du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds.....	157
4.2.3.1 Caractérisation hydrodynamique du système sol-NAPL	157
a) Emprisonnement et caractérisation du NAPL résiduel	157
b) Suivi de l'écoulement.....	160
c) Modélisation de l'écoulement	162
d) Temps de séjour caractéristiques (TSC)	169
4.2.3.2 Discussion sur l'écoulement dans le sol sain et ses modifications par le NAPL résiduel.....	171
a) Écoulement dans le sol sain : Hétérogénéité et écoulement préférentiel	172
b) Influence du NAPL sur l'écoulement aqueux.....	175
i) Condition INISAT.....	175
ii) Condition INISEC.....	176
c) Synthèse de la caractérisation de l'écoulement aqueux.....	178
4.2.3.3 Transfert des métaux lourds : Caractérisation et influence du NAPL résiduel.....	180
a) Cinétique de rétention	180
b) Éluion des métaux lourds.....	183

i) Élu­tion des métaux lourds dans le sol sain.....	187
ii) Influence du NAPL résiduel sur l'élu­tion des métaux lourds	190
c) Réten­tion des métaux lourds (profils de migra­tion).....	192
i) Réten­tion des métaux lourds dans le sol sain.....	194
ii) Influence du NAPL résiduel sur la réten­tion des métaux lourds	197
4.2.3.4 Conclusions du volet II	198
CHAPITRE V CONCLUSIONS	200
5.1 Conclusions	200
5.2 Originalité et contribution scientifique	206
5.3 Développements futurs	207
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	210
ANNEXE A – Situation des terrains contaminés au Québec	224
ANNEXE B – Caractérisation des remblais contaminés mixtes	229
ANNEXE C – Paramètres extraits de l'étude préliminaire de caractérisation du terrain T2 mandatée par la Ville de Québec	232
ANNEXE D – Courbes de traçage duplicata	233

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 1.1 Schéma de la <i>Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés</i>	4
Figure 1.2 Site des ateliers Angus.....	9
Figure 2.1 Structure de la recherche bibliographique	24
Figure 2.2 Schéma de la distribution géochimique des métaux lourds	30
Figure 2.3 Conditions de saturation-non saturation dans les sols	35
Figure 2.4 Courbes caractéristiques $\theta-\psi$ et $K-\psi$	37
Figure 2.5 Courbes de concentrations de solutés pour une injection continue	40
Figure 2.6a Rapport des coefficients de dispersion longitudinal versus Pe	44
Figure 2.6b Rapport des coefficients de dispersion transversal versus Pe	44
Figure 2.7 Classification des réactions chimiques possibles lors du transport de solutés.....	45
Figure 2.8 Patron d'écoulement dans un sol hydrophobe	59
Figure 2.9 Modèle conceptuel d'un milieu poreux MIM.....	61
Figure 2.10 Comparaison de courbes de percée matricielle et préférentielle.....	63
Figure 2.11 Tensions interfaciales entre une surface solide et des fluides mouillant (M) et non-mouillant (NM).....	66
Figure 2.12 Rayon de courbure pour une interface capillaire sphérique.....	67
Figure 2.13 Courbe P_c-S pour un système eau-huile	69
Figure 2.14 Distribution des fluides résiduels selon le type de mouillabilité.....	70
Figure 2.15 Perméabilité relative en fonction de la saturation.....	72
Figure 2.16 Distribution des fluides dans un système eau-NAPL mouillé d'eau.....	79
Figure 2.17 Différents types de ganglions de NAPL	81
Figure 3.1 Schéma méthodologique	86

Figure 3.2 Granulométrie du sol IDA	95
Figure 3.3 Dispositif expérimental à débit fixe	97
Figure 3.4 Dispositif expérimental à charge fixe	99
Figure 3.5 Isothermes de rétention des métaux lourds dans le sol	105
Figure 4.1a Particule d'alliage Pb-Cu-Zn	124
Figure 4.1b Particule d'alliage Pb-Cu-Zn altérée.....	124
Figure 4.2 Distribution géochimique des métaux lourds dans le remblai T2-2	125
Figure 4.3 Schéma du modèle conceptuel.....	129
Figure 4.4 Paramètres et dimensions du modèle conceptuel.....	131
Figure 4.5 Courbes d'élution du traceur.....	136
Figures 4.6a-c Courbes d'élution des métaux lourds	140
Figure 4.7 Évolution du pH _e	143
Figure 4.8a-c Profils de migration des métaux lourds	146
Figures 4.9a-c. Patrons de distribution géochimique des métaux lourds selon la profondeur	154
Figure 4.10a-e Traçages de l'écoulement	163
Figure 4.11 Concentrations solides des métaux lourds en fonction du temps de réaction	180
Figure 4.12 Fraction de la capacité de rétention à 24 heures en fonction du temps de réaction	182
Figures 4.13a-d Courbes d'élution des métaux lourds.....	184
Figures 4.14a-d Profils de migration des métaux lourds	193
Figure B.1 Granulométrie des échantillons du remblai T1	230
Figure B.2 Granulométrie des échantillons du remblai T2	231

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 2.1 Description structurelle du système physico-chimique du sol	20
Tableau 2.2 Description fonctionnelle du système physico-chimique du sol	21
Tableau 2.3 Classification des pores selon Luxmoore (1980)	51
Tableau 2.4 Propriétés physico-chimiques de NAPL communs et de l'eau	64
Tableau 3.1 Plan du développement du modèle conceptuel	88
Tableau 3.2 Plan expérimental du volet I.....	90
Tableau 3.3 Plan expérimental du volet II	91
Tableau 3.4 Caractéristiques physico-chimiques du sol IDA	95
Tableau 3.5 Propriétés physiques des NAPL.....	100
Tableau 3.6 Paramètres des isothermes de Freundlich	106
Tableau 3.7a Liste des paramètres géochimiques descriptifs	110
Tableau 3.7b Liste des indicateurs de contamination	110
Tableau 3.8 Définition des TSC.....	117
Tableau 4.1 Concentration résiduelles de NAPL.....	134
Tableau 4.2 Tailles maximales des ganglions (calculées).....	134
Tableau 4.3 Différences(%) dans la rétention métallique entre N3 et la référence.....	148
Tableau 4.4 Paramètres de caractérisation du NAPL résiduel.....	158
Tableau 4.5 Paramètres de suivi des traçages	161
Tableau 4.6 Paramètres d'entrée pour MIM et CD.....	163
Tableau 4.7 Paramètres obtenus par modélisation	167
Tableau 4.8 Répartition des zones hydrodynamiques pour MIM.....	168
Tableau 4.9 Temps caractéristiques du séjour du soluté en colonne	170

Tableau 4.10 Percées du traceur	171
Tableau 4.11 Percées des métaux lourds.....	186
Tableau 4.12 Facteurs de retard (R).....	186
Tableau 4.13 Capacité de rétention du sol entre 2 et 5 heures	195
Tableau A.1 Répartition des terrains contaminés dans l'inventaire du MEFQ de 2000	227
Tableau B.1 Caractérisation des remblais contaminés mixtes	229
Tableau B.2 Caractérisation de la contamination organique.....	230
Tableau C.1 Caractérisation préliminaire d'échantillons du remblai T2	232
Figures D.1-5 Traçages de l'écoulement.....	233

LISTE DES SYMBOLES

NAPL	Non-aqueous phase liquid
LNAPL	Light non-aqueous phase liquid
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid
C₁₀-C₅₀	Hydrocarbures aliphatiques contenant entre 10 et 50 carbones
H&GM	Huiles et graisses minérales
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Fe	Fer
K	Potassium
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
Na	Sodium
Ni	Nickel
Pb	Plomb
Zn	Zinc
Br⁻	Bromure
CD	Modèle convectif-dispersif
MIM	Modèle mobile-immobile
Q	Débit [L ³ /T]
q	Flux darcien [L/T]
v	Vitesse d'écoulement [L/T]
L	Longueur du domaine d'écoulement [L]
K	Conductivité hydraulique [L/T]

i	Gradient hydraulique
h	Charge hydraulique totale [L]
ψ	Charge de pression [L]
ψ_a	Pression d'entrée d'air [ML ⁻¹ T ⁻²]
n	Porosité [L ³ /L ³]
θ	Teneur en eau volumique [L ³ /L ³]
θ_m	Teneur en eau volumique mobiles [L ³ /L ³]
θ_{im}	Teneur en eau volumique immobiles [L ³ /L ³]
K_{im}	Rapport de la teneur en eau mobiles à la teneur en eau immobile
V_v	Volume de vides [L ³ /L ³]
V_{ve}	Volume des vides effectif [L ³ /L ³]
V_T	Volume total de la colonne de sol [L ³]
M_S	Masse des solides [M]
G_S	Gravité spécifique des solides
D	Coefficient de dispersion hydrodynamique [L ² /T]
D*	Coefficient de dispersion hydrodynamique effectif [L ² /T]
D_L	Coefficient de dispersion hydrodynamique dans la direction longitudinale [L ² /T]
D_T	Coefficient de dispersion hydrodynamique dans la direction transversale [L ² /T]
D_m	Coefficient de dispersion hydrodynamique dans les zones mobiles [L ² /T]
D_d	Coefficient de diffusion moléculaire [L ² /T]
J	Flux diffusif [ML ⁻² T ⁻¹]
τ	Coefficient de tortuosité [L/L]
α	Dispersivité [L]
λ	Coefficient de transfert de masse diffusif [T ⁻¹]
Pe	Nombre de Peclet
δt	Temps d'injection du traceur [T]
\bar{t}_s	Temps de séjour moyen dans le domaine d'écoulement [T]
t_m	Temps de séjour caractéristique de la convection dans les zones mobiles [T]
t_M	Temps de séjour caractéristique du transfert de masse diffusif vers les zones immobiles [T]
t_D	Temps de séjour caractéristique de la dispersion hydrodynamique dans les zones mobiles [T]
S_e	Saturation en eau [L ³ /L ³]

S_h	Saturation en huile [L^3/L^3]
S_i	Saturation irréductible [L^3/L^3]
S_r	Saturation résiduelle [L^3/L^3]
$S_{r,NAPL}$	Saturation résiduelle en NAPL [L^3/L^3]
k	Perméabilité [L^2]
k_r	Perméabilité relative
k_{re}	Perméabilité relative à l'eau
k_e	Perméabilité effective [L^2]
k_b	Perméabilité de base [L^2]
$\Delta P, P_c$	Pression capillaire [$ML^{-1}T^{-2}$]
σ	Tension interfaciale [MT^{-2}]
r	Rayon du pore [L]
R	Rayon de courbure de l'interface [L]
g	Accélération gravitationnelle [LT^{-2}]
μ	Viscosité cinématique [$ML^{-1}T^{-1}$]
μ_{NAPL}	Viscosité cinématique du NAPL [$ML^{-1}T^{-1}$]
μ_e	Viscosité cinématique de l'eau [$ML^{-1}T^{-1}$]
ρ	Masse volumique [M/L^3]
ρ_{NAPL}	Masse volumique du NAPL [M/L^3]
ρ_e	Masse volumique de l'eau [M/L^3]
Ca	Nombre capillaire
Bo	Nombre de Bond
$L_{h,max}$	Longueur horizontale maximale des ganglions de NAPL résiduel [L]
$L_{v,max}$	Longueur verticale maximale des ganglions de NAPL résiduel [L]
L_{max}	Longueur longitudinale maximale des ganglions de NAPL résiduel [L]
C_i	Concentration aqueuse de l'espèce chimique i [M/L^3]
C_m	Concentration d'un soluté dans les zones mobiles [M/L^3]
C_{im}	Concentration d'un soluté dans les zones immobiles [M/L^3]
S_i	Concentration adsorbée de l'espèce chimique i [M/M]
K_F	Coefficient de Freundlich
N	Exposant de Freundlich
ESS	Extraction séquentielle sélective

CHAPITRE I

INTRODUCTION

LA CONTAMINATION MIXTE DU SOL ET SON CONTEXTE

1.1 Problématique générale de la contamination du sol

Le sol et le sous-sol ont longtemps servi d'écran à l'enfouissement de nos déchets et produits industriels. Dans plusieurs cas, des contaminations ignorées, oubliées ou volontairement dissimulées ont affecté la santé de la population et l'environnement. Un tel cas est celui, fort connu, du Love Canal aux États-Unis, où un développement immobilier a été construit dans les années 1970 sur le site d'enfouissement de plusieurs milliers de tonnes métriques de substances dangereuses (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2000). Ces substances ont affecté les zones résidentielles et contaminé la rivière Niagara en amont de la station de production d'eau potable. Ceci a forcé la relocalisation de la population entière et la fermeture permanente du site. Au cours des dernières décennies, de tels cas ont été portés à l'attention du public, ce qui a poussé plusieurs pays industrialisés à adopter des mesures pour tenter de gérer la situation des terrains contaminés. En général, ces mesures visent la gestion des terrains contaminés existants et la prévention de toute nouvelle contamination des sols sains.

Toutefois, après quelques années d'intervention, le problème des terrains contaminés se révèle d'une ampleur telle qu'il met gravement à l'épreuve les capacités d'action des organismes gouvernementaux (Ministère de l'environnement et de la faune du Québec (MEFQ, 1998). Tous s'entendent pour dire que les efforts de réhabilitation et de protection doivent être soutenus afin de mettre un terme aux impacts de la contamination des terrains, à la fois sur la santé publique et

l'environnement, mais aussi sur le développement des municipalités, sur la santé économique des entreprises et sur les institutions financières (MEFQ, 1998). De plus, le MEFQ reconnaît que le développement durable des municipalités passe par la réutilisation des terrains contaminés. Néanmoins, cette motivation socio-économique de réutiliser les terrains contaminés crée une situation qui nécessite des moyens techniques importants afin d'éviter de mettre la population en contact avec les contaminants présents dans les sols. Ainsi, la définition de critères de décontamination des terrains appropriés prend toute son importance. Il est maintenant reconnu que l'utilisation de critères génériques¹ engendre des coûts élevés et crée un frein économique à la réhabilitation de l'ensemble des terrains. D'autre part, l'analyse de risque maintenant permise par la *Politique de protection des sols et de réhabilitation de terrains contaminés* du MEFQ permet de mettre en place des activités de réhabilitation sur des terrains auparavant considérés impossibles à prendre en charge avec les critères génériques. Par contre, ceci nécessite une définition précise du risque acceptable par la population ou l'environnement.

Outre la définition des critères à atteindre, les moyens techniques nécessaires à cette entreprise représentent probablement l'aspect le plus équivoque de la réhabilitation des terrains contaminés. La nature de ces mesures techniques, leur efficacité et leur coût dépendent fortement de la nature des contaminants et des conditions hydrogéochimiques propres à chaque terrain. L'utilisation de techniques de décontamination, bien que prônées, car elles permettent un traitement permanent des sols, n'est pas répandue à cause d'un manque de connaissances scientifiques nécessaires à leur développement. Par contre, les techniques d'excavation et d'enfouissement hors site ou même de confinement *in situ* restent répandues malgré le fait qu'elles sacrifient la zone d'enfouissement ou de confinement.

La discussion suivante s'attardera donc à détailler la problématique des terrains contaminés en utilisant l'exemple québécois. Il sera notamment question de la nouvelle *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* du MEFQ parue en 1998. L'analyse de risque étant maintenant partie intégrante de la nouvelle politique, les implications de son utilisation seront discutées. Ensuite, la situation des terrains contaminés au Québec, en particulier dans les centres

¹ Un critère générique correspond au niveau de contamination acceptable dans un sol selon son utilisation actuelle ou prévu et s'applique à tous les sols dans la même situation d'utilisation. Ce type de critère ne tient pas compte des particularités hydrogéochimiques de chaque terrain contrairement aux critères spécifiques.

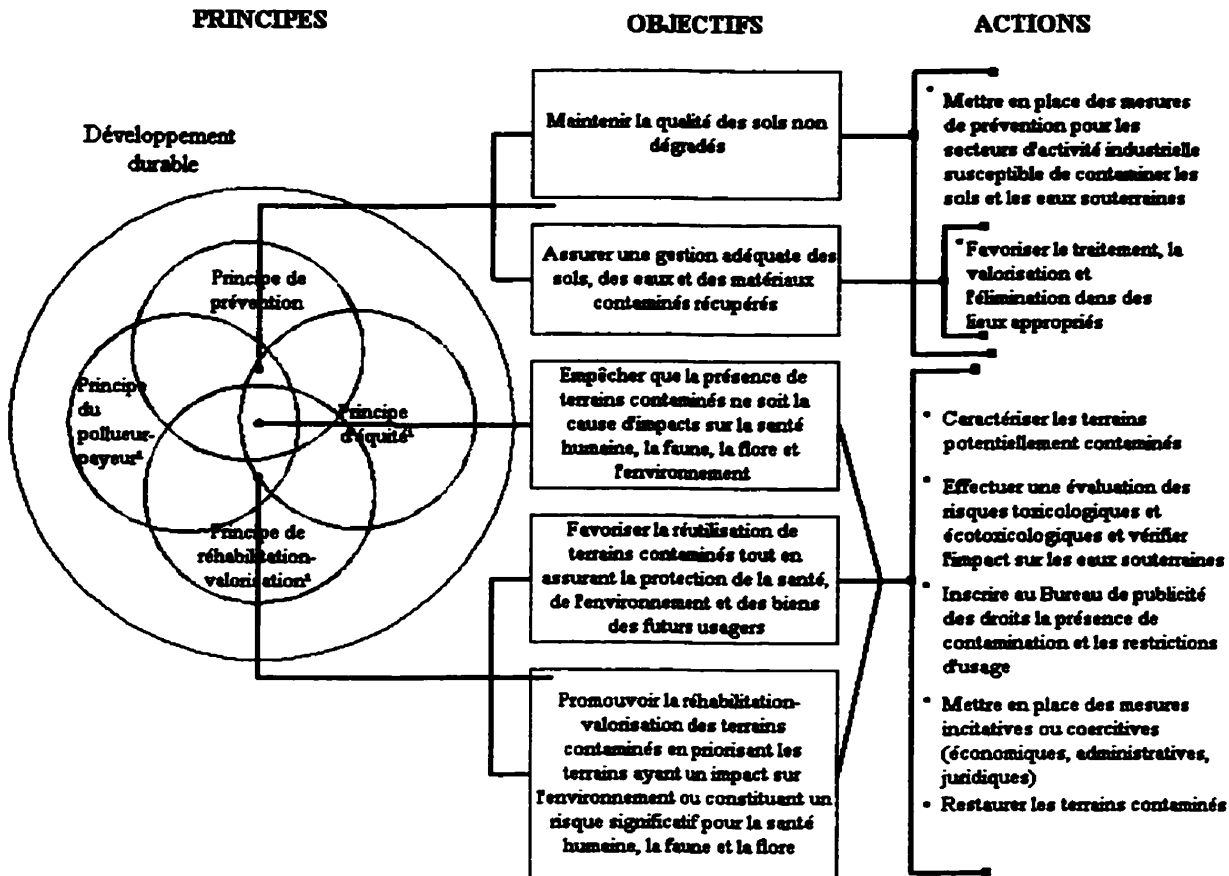
urbains de Québec et Montréal, sera présentée. Une analyse de l'évolution de cette situation depuis 1994 est effectuée afin de discerner en particulier la situation des terrains à contamination mixte, ce type de contamination étant au centre de la présente étude. Puis, une discussion des techniques de réhabilitation couramment employées sera illustrée par l'exemple de la réhabilitation du site des ateliers Angus (Montréal), ce dernier regroupant plusieurs terrains à contamination mixte. Ainsi, il sera démontré que malgré la volonté gouvernementale d'améliorer et de soutenir les efforts de réhabilitation des terrains contaminés, l'avancement scientifique actuel permet difficilement, à court terme, de répondre à cette volonté. Ainsi, il y a un besoin de poursuivre la recherche sur le comportement des contaminants dans les sols, particulièrement dans les cas de contamination mixte.

1.2 Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés

En 1988, le MEFQ a publié sa *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* afin de favoriser la gestion et la récupération des terrains contaminés. La politique de MEFQ reconnaît le double rôle du sol, soit : 1) son rôle écologique par son action tampon de filtration et de transformation des flux de matière et d'énergie provenant des autres sphères de l'écosystème ainsi que par son action de support de la biomasse et 2) son rôle utilitaire en tant que source de matières premières et d'eau souterraine ainsi que de support des activités humaines (MEFQ, 1998). Elle accorde ainsi au sol un statut de ressource vitale et limitée devant être protégée et réhabilitée lorsqu'elle est dégradée.

Initialement, la politique du MEFQ définissait la qualité d'un sol selon une grille de critères génériques pour plusieurs contaminants organiques et inorganiques. Ces critères sont divisés en trois valeurs-seuils (A, B et C) définissant trois plages d'intervention (MEFQ, 1988). Le critère A se veut le reflet du bruit de fond des composés et éléments naturellement présents dans le milieu, tels les métaux. En ce qui concerne les produits chimiques organiques, le critère A correspond à leur limite de détection analytique (MEFQ, 1988). Les valeurs B et C correspondent soit à d'autres critères de qualité déjà établis, soit à des multiples du seuil A. Plus spécifiquement, le critère B représente la limite maximale acceptable pour les terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle (MEFQ, 1998). Le critère C, quant à lui, est la limite acceptable pour les terrains à vocation commerciale et industrielle (MEFQ, 1998).

Ces critères étaient initialement présentés à titre indicatif, mais la jurisprudence avait tendance à leur donner force de loi (De Smet, 1995). L'utilisation des critères génériques ne permettait pas de considérer les particularités hydrogéochimiques de chaque site et, en ce sens, était très rigide. Ceci pouvait entraîner des coûts de décontamination très élevés, particulièrement pour les sites de fort



volume puisque les techniques de restauration se limitaient souvent à l'excavation des sols et leur enfouissement hors-site.

Figure 1.1 Schéma de la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* (MEFQ, 2000)

La politique du MEFQ a été révisée en 1998 afin de donner plus de flexibilité au processus de réhabilitation des terrains et prévenir plus efficacement de nouveaux cas de contamination. Une représentation schématique de la nouvelle politique est présentée à la figure 1.1. De sa version antérieure, la politique de 1998 conserve sa double mission de protection des sols sains et de

réhabilitation des terrains contaminés. Par ailleurs, elle présente de nouveaux aspects par rapport à sa version originale, notamment l'utilisation du principe de revalorisation/réutilisation des terrains contaminés et l'analyse du risque toxicologique et environnemental comme outil de gestion des terrains contaminés permettant d'évaluer la qualité du sol sur une base spécifique au site (MEFQ, 1998).

1.2.1 Utilisation du concept de risque acceptable dans la politique de 1998

Au sujet de l'utilisation du concept de risque, la politique de 1998 mentionne :

Les critères continueront à être utilisés pour évaluer les impacts ou le risque que constituent un terrain et pour établir les objectifs de décontamination à atteindre pour un usage donné. Toutefois, l'évaluation du risque spécifique à l'aide d'une procédure standardisée et le recours à diverses mesures de gestion du risque, incluant le confinement sur place des contaminants, est une option possible pour le propriétaire d'un terrain contaminé, dans la mesure où le suivi et la permanence des mesures proposées sont assurés et que la sécurité des futurs usagers de même que la protection de l'environnement sont garantis. (MEFQ, 1998)

En tenant compte de la spécificité des sites, cette modification de la politique présente une solution à l'impasse économique et technologique de la restauration de l'ensemble des sites selon les critères génériques. Cette impasse relève de plusieurs facteurs limitants dont, notamment, un volume de sol à traiter trop élevé pour que la restauration soit économiquement possible, une contamination inaccessible (ex. sous des bâtiments) empêchant l'utilisation de techniques *ex situ* et/ou une contamination complexe pour laquelle les technologies disponibles ne sont pas applicables (ex. contamination mixte organique/inorganique). La majorité des sites présentant ces facteurs limitants se trouvent dans les centres urbains. En effet, ces derniers sont le lieu de nombreuses activités industrielles présentes et passées et ils possèdent souvent un héritage de friches contaminées et de sites orphelins qui portent préjudice au développement immobilier et économique. La nature des activités industrielles et la succession de plusieurs industries sur un même site ont souvent entraîné une contamination mixte, particulière au site, ce qui rend difficile la réhabilitation selon une approche générique.

Par ailleurs, l'utilisation du concept de risque implique qu'un même niveau de concentration pour un contaminant donné peut représenter différents niveaux de qualité selon les conditions hydrogéochimiques spécifiques au terrain. Ainsi, le recours à l'analyse de risque permet éventuellement de laisser *in situ* ou sur le site (" *on-site* ") un certain niveau de contamination jugé sans danger et pouvant excéder le critère générique correspondant à l'utilisation du terrain. Ce niveau de contamination doit générer un niveau de risque acceptable pour la population et l'environnement et qui doit être atteint à l'aide de mesures correctrices. Ces mesures peuvent être regroupées en deux catégories. D'une part, les mesures visant à diminuer la concentration des contaminants dans le sol par traitement *in situ* ou par excavation du sol contaminé et son enfouissement hors-site suivant ou non un traitement *ex situ*. D'autre part, les mesures de contrôle des voies d'exposition aux contaminants, soit des mesures de confinement, de contrôle et de suivi de la contamination (appelées CCS). Notons que l'option favorisée par la politique du MEFQ est la réduction de la concentration des contaminants par traitement *in situ*, ce qui permet de réellement retirer les contaminants du sol, de revaloriser ce dernier et de diminuer le besoin en espace d'enfouissement supplémentaire. Toutefois, pour plusieurs types de contaminants, les techniques de traitement efficaces ne sont pas disponibles ou sont trop coûteuses, ce qui favorise l'excavation et l'enfouissement hors-site (MEFQ, 1998). Dans ce dernier cas, la zone d'enfouissement est alors condamnée et pourra même nécessiter à son tour une intervention correctrice à long terme. De plus, le sol enfoui n'est pas revalorisé.

Afin de pallier à cette difficulté de revaloriser les sols contaminés pour lesquels il n'existe pas de technique de traitement efficace et disponible et aussi afin de diminuer l'utilisation d'espace d'enfouissement supplémentaire, la politique du MEFQ permet le recours aux mesures CCS afin de diminuer le risque dans l'immédiat et pour l'avenir. Bien que permettant réellement de réduire l'exposition aux contaminants du sol, l'utilisation de ces mesures engendre la cohabitation des futurs utilisateurs du terrain avec la source de contamination. Considérant que l'avancement des connaissances scientifiques sur de nombreux aspects de la contamination des sols n'est toujours pas suffisant pour prédire avec précision le comportement des contaminants, les mesures CCS ne devraient être considérées qu'un palliatif à l'enfouissement à court ou moyen terme. Ainsi, contrairement aux mesures permettant l'enlèvement des contaminants, les mesures CCS n'éliminent pas l'aléa d'une remobilisation des contaminants à long terme.

La nouvelle politique du MEFQ met en place une ligne de conduite pour l'industrie et les propriétaires de terrains contaminés ainsi que pour les compagnies et les laboratoires de recherche œuvrant dans le domaine de la restauration environnementale. Il devient donc primordial pour ces intervenants de comprendre le comportement des contaminants selon les conditions hydrogéochimiques spécifiques à chaque terrain ainsi que les interactions entre les contaminants, pouvant influencer leur comportement respectif. La politique de 1998 facilite la mise sur pied de mesures correctrices sur des terrains auparavant problématiques. Ceci nécessite une caractérisation détaillée de la contamination et une analyse du risque spécifiques au site, ce qui devrait permettre une meilleure identification des voies d'exposition aux contaminants ainsi qu'une compréhension plus approfondie de leur dynamique. Il est à souhaiter que ceci favorisera aussi le développement de techniques de restauration *in situ* et *on-site* qui permettront une réelle décontamination du sol tout en réduisant la nécessité d'enfouissement.

1.3 De la caractérisation au suivi environnemental

Les données de la dernière révision (2000) des inventaires GERLED et GERSOL et la nouvelle politique du MEFQ présentent un portrait prometteur de la situation des sites contaminés au Québec, notamment en ce qui concerne les sites à contamination mixte (voir annexe A)². Toutefois, les données sur la nature exacte des activités de restauration entreprises et sur l'état de la contamination résiduelle sont rares. Plusieurs exemples, dont celui de Love Canal, montrent que les actions correctrices peuvent se limiter à une gestion de la source contaminante et non à une décontamination proprement dite du site. Cette pratique, avec l'enfouissement hors site, est typique des techniques communément utilisées en restauration des sites contaminés. En effet, selon un étude effectuée par l'USEPA, sur 535 cas de restauration de sites contaminés, les technologies favorisées ont été le confinement et la mise en décharge (35% des cas) suivi de l'incinération (21%) et de la solidification/stabilisation (16%) (cette dernière servant à limiter la mobilité des contaminants avant l'enfouissement) (De Smet, 1995). Par contre, selon cette même étude, les techniques que nous appellerons d'Extraction et de Transformation des Contaminants (ETC) n'ont été utilisées que dans les pourcentages respectifs suivants : traitement biologique (9%), lavage des sols (5%), désorption thermique (3%), traitement chimique (3%) et extraction par solvants (1%) (De Smet, 1995).

² L'annexe A présente une analyse de la situation des terrains contaminés au Québec à partir des inventaires GERLED et GERSOL.

Ces chiffres montrent que les techniques les plus couramment utilisées ne permettent pas de détruire ou d'extraire réellement les polluants (ex. confinement, enfouissement, stabilisation) ou produisent un résidu hautement contaminé devant être destiné à l'enfouissement (ex. incinération). D'autre part, les techniques ETC permettent une réelle décontamination du sol. Toutefois, l'avancement actuel de certaines de ces techniques, notamment le lavage du sol, n'empêche pas qu'en fin de traitement une fraction de sol hautement contaminée doive être enfouie (Dubé, 1997). Néanmoins, ces techniques sont généralement plus versatiles et plusieurs d'entre elles peuvent être utilisées dans une chaîne de traitement, ce qui augmente l'efficacité d'extraction et diminue la quantité de résidu contaminé. Par exemple, la Technologie Tallon (Tallon Environnement Inc., 1996) pour le lavage des sols contaminés aux métaux lourds incorpore en fin de traitement une extraction des métaux concentrés dans la fraction fine du sol, à l'aide d'agents chélatants ou d'acide organique (Dubé, 1997).

Malgré la réelle décontamination du sol possible avec les techniques ETC, les chiffres de l'USEPA montrent une préférence marquée pour l'enfouissement et le contrôle de la source contaminante. De plus, à l'heure actuelle, les techniques ETC sont limitées quant à leur disponibilité, leur efficacité et leur champ d'application. Toutefois, en attente de techniques de décontamination appropriées, l'utilisation de l'analyse de risque, permise par la nouvelle politique du MEFQ, permet de laisser sur place une contamination contrôlée. Le cas de la restauration des terrains des ateliers Angus dans l'est de Montréal est un excellent exemple de cette situation. Cet ancien terrain industriel est inscrit dans l'inventaire du MEFQ de 2000 et a été réhabilité selon la nouvelle politique du MEFQ.

1.3.1 Le Technopôle Angus : Un exemple de réhabilitation selon la Politique de 1998

Le site des ateliers Angus dans l'est de Montréal est l'exemple type d'un site ayant subi une forte exploitation industrielle ayant laissé sur place une importante contamination mixte. Ce site est répertorié dans l'inventaire GERSOL de 2000 et présente une contamination composée d'hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀), d'hydrocarbures aromatiques monocycliques et polycycliques (HAM et HAP) ainsi que de plusieurs métaux dont Cu, Sn, Ni, Pb et Zn. Toujours selon les inventaires du MEFQ, la contamination du site est supérieure aux critères C respectifs des contaminants de la Politique du MEFQ.

Les sites Internet de MEFQ et du cabinet Martineau & Walker relatent l'historique du site et de sa réhabilitation. À partir de 1904, le site des ateliers Angus a servi à la réparation de matériel ferroviaire

roulant, à la construction de locomotives et de wagons ainsi qu'à la fabrication de munitions militaires, de véhicules blindés, de moteurs de navires et de pièces d'artillerie. Le système de chauffage des bâtiments était alimenté par de l'huile lourde (Bunker C) stockée dans des réservoirs souterrains. Le site a fermé ses portes en 1992 (MEFQ, 2000; Société de développement Angus (SDA), 2000).

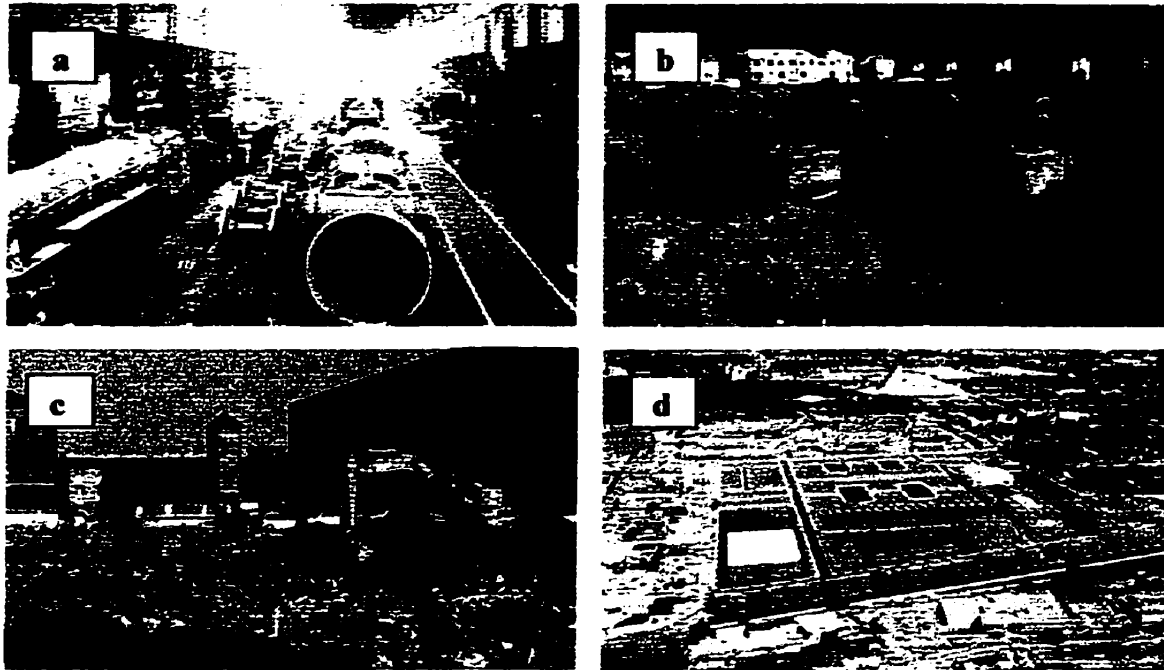


Figure 1.2 Site des ateliers Angus. a) Construction de locomotives, b) & c) avant et pendant la restauration et d) plan de développement (MEFQ, 2000)

Comme plusieurs autres sites industriels contaminés de l'Est de Montréal (totalisant plusieurs millions de m²), le site des ateliers Angus était impossible à redévelopper sous l'ancienne politique puisque le recours aux critères génériques rendait le projet de restauration non-viable (Martineau&Walker, 2000). Les coûts élevés de ce projet découlaient de la grande superficie du site (3 millions m²) et de sa contamination mixte (métaux et huile lourde). Le site présentait toutefois un fort potentiel économique et un projet de développement résidentiel, commercial et industriel a été présenté au MEFQ par la SDA dans le cadre du *Programme de réhabilitation des terrains contaminés en milieu urbain*. Le plan de restauration a eu recours au nouveau volet d'analyse de risque de la politique de 1998. Ainsi, la proposition de réhabilitation a montré que la gestion des sols contaminés sur place protégerait la santé publique et l'environnement. L'information disponible (Martineau&Walker, 2000)

montre toutefois que les seules mesures de restauration prises ont été de recouvrir les zones commerciales et industrielles éventuelles avec 0.3 m de sol B-C et 0.1 m de terre végétale. De plus, 1 m de sol de qualité A a été déposé sur le sol contaminé laissé en place à l'endroit des espaces verts et des zones gazonnées. Ces mesures ont été prises pour limiter le risque en diminuant les coûts de restauration. Ces derniers ont totalisé \$500 000, dont \$136 000 ont été remboursés par le MEFQ. Lors de l'aménagement des terrains, une nouvelle évaluation de la qualité des sols devra être effectuée, soit par l'approche critères, soit par l'analyse de risque. D'autre part, dans les zones de développement résidentiel, les sols contaminés ont été excavés, remplacés par une couche de sol A et confinés dans un parc linéaire à l'ouest du site. Il a été convenu avec le MEFQ que ces sols contaminés soient recouverts d'une couche de 60 cm de matériaux argileux et qu'un suivi de la qualité de l'eau souterraine dans le secteur du parc linéaire soit effectué.

Le projet de réhabilitation des ateliers Angus illustre la problématique réelle des cas de contamination mixte. Dans l'inventaire du MEFQ de 2000, le site des ateliers Angus était répertorié comme étant restauré. Or, il ressort que les seules activités de restauration se sont limitées à l'excavation des sols contaminés, leur entreposage sur le site, leur confinement et le contrôle de la contamination. Bien qu'il soit évident que des activités de restauration aient été entreprises et menées à terme, aucune décontamination proprement dite du site n'a été effectuée. La contamination a été laissée sur place et contrôlée par des moyens jugés suffisants par les parties impliquées dans la restauration. Le site a ensuite été réutilisé à des fins industrielle, commerciale et résidentielle.

Les inventaires du MEFQ montrent qu'en comparaison avec 1994, un nombre plus élevés de sites présentant une contamination mixte ont été caractérisés et restaurés (annexe A). Néanmoins, des exemples tels que celui du site des ateliers Angus illustrent que les connaissances scientifiques sur les moyens techniques nécessaires pour décontaminer ces sols sont toujours limitées. L'utilisation de l'analyse de risque permet donc à court terme de contrôler la source de contamination sur le site et de diminuer les coûts de restauration pour les sites mixtes et de fort volume. Tel que mentionné plus haut, il est difficile d'assurer l'efficacité de telles mesures à long terme. Les mesures CCS devraient donc être des mesures temporaires, en attente d'une solution de traitement efficace. Par contre, une fois les mesures CCS en place, l'exemple des ateliers Angus montre que la politique permet le redéveloppement des terrains, que ce soit à des fins industrielles ou résidentielles, en autant que la preuve du contrôle du risque soit faite. Ainsi, toute activité ultérieure de décontamination du site devra tenir compte de la présence

d'usagers et de nouvelles infrastructures. Il sera donc nécessaire à moyen et long termes de dépasser l'objectif du contrôle du risque et de développer des techniques de décontamination efficaces et viables.

Il ressort de la discussion précédente que le développement de techniques de décontamination et leur coûts d'application sont limités principalement par la mixité de la contamination et l'importance du volume de sol à traiter. Le frein majeur au développement de techniques de décontamination peu onéreuses est la mixité de la contamination. En effet, lorsque la contamination se complexifie, des processus interactifs peuvent modifier les comportements individuels des contaminants en présence. La documentation scientifique sur de telles interactions est rare et généralement les techniques de restauration utilisées ne permettent pas de faire face efficacement à ce type de contamination. Ainsi, le développement de techniques de décontamination passe par l'avancement des connaissances sur les principes fondamentaux qui gouvernent le comportement des contaminants dans les cas de contamination mixte.

Quant au volume de sol à traiter, il reste une limitation d'ordre économique, car en soi il n'influence pas la complexité de la contamination ou la difficulté technique d'extraire ou de transformer les contaminants. Il n'est en fait qu'un multiplicateur du coût de base d'une technique de décontamination donnée. Ainsi, il est primordial de développer des techniques de décontamination peu onéreuses.

Dans la présente étude, un type de contamination mixte particulier sera étudié, soit la contamination mixte avec métaux lourds. Ce type de contamination est le deuxième en importance dans les inventaires du MEFQ (annexe A) après la contamination organique simple.

1.4 La contamination mixte et ses implications

La contamination mixte organique-inorganique est particulièrement problématique du fait de la présence conjointe de contaminants de natures physico-chimiques différentes. Parmi les contaminants les plus souvent rencontrés sur les friches contaminées mixtes, on retrouve notamment les métaux lourds, les hydrocarbures pétroliers et les organo-halogénés. Par exemple, dans les inventaires du MEFQ de 2000 (annexe A), près de 77% des sites MIXM des grandes régions urbaines contiennent des métaux lourds et des hydrocarbures pétroliers. La présente étude s'attarde aux cas de contamination mixte présentant une majorité de contaminants métalliques dans la classe inorganique et de contaminants pétroliers dans la classe organique. Plusieurs métaux lourds et composés organiques sont

hautement toxiques, certains d'entre eux étant des cancérigènes potentiels ou reconnus.

Les sources de contamination pouvant produire une contamination mixte organique/inorganique sont diverses et se présentent généralement sous la forme d'une succession d'activités industrielles différentes et/ou d'activités conjointes produisant simultanément les deux types de contaminants. Les différentes sources et modes de contamination seront d'abord présentés, suivis d'une discussion sur les implications d'une mixité de la contamination tant au niveau scientifique que technologique.

1.4.1 Les métaux lourds

Le terme *métal lourd* regroupe les métaux de masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 , à l'exception des alcalino-terreux (Förstner et Wittman, 1979). En général, les éléments suivants sont cités comme étant des métaux lourds : bismuth (Bi), cadmium (Cd), chrome (Cr), cobalt (Co), cuivre (Cu), étain (Sn), fer (Fe), manganèse (Mn), mercure (Hg), molybdène (Mo), nickel (Ni), plomb (Pb), et zinc (Zn). Bien que n'étant chimiquement pas des métaux, trois métalloïdes, le bore (B), l'arsenic (As) et le sélénium (Se) sont quelquefois ajoutés à cette liste (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Le comportement des métaux dépend de leur affinité pour l'oxygène ou pour le soufre/azote (Kabata-Pendias et Pendias, 1991; Galvez-Cloutier, 1995). Les métaux lourds font partie des métaux de transition (groupes IB à VIIIB du tableau périodique), ceux-ci ayant une configuration électronique particulière qui leur confère un important potentiel de réaction avec les différents constituants du sol.

Les métaux lourds peuvent contaminer les sols supportant les activités suivantes (Förstner et Wittman, 1979; Freeze and Cherry, 1979; Yong, Mohamed et Warkentin, 1992) : 1) la transformation industrielle des minerais et des métaux, 2) l'utilisation des métaux et de leur dérivés, 3) la production d'énergie, 4) l'enfouissement sanitaire et les dépôts de résidus. Les métaux lourds communément retrouvés dans les sols contaminés par ces activités sont Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr et le mercure (Hg) (Tessier et Campbell, 1988; Galvez-Cloutier, 1995).

Dans les sols contaminés, les métaux lourds se retrouvent communément sous forme de particules métalliques distinctes et/ou associés avec les constituants géochimiques de la phase solide (Dubé, 1997; Dubé et Galvez-Cloutier, 1998). Parmi les différentes substances polluantes pouvant se retrouver dans les sols suite à diverses activités humaines (c.-à-d. de sources anthropiques), les métaux lourds ont reçu une attention particulière en termes d'accumulation dans les sols et les sédiments,

d'absorption par les plantes et de contamination des eaux souterraines. Par ailleurs, à l'inverse des contaminants organiques, les métaux lourds ne sont pas dégradés ou éliminés par les mécanismes naturels. En outre, leur temps de résidence dans les sols (c.-à-d. leur persistance) semble nettement plus grand que dans les autres compartiments de la biosphère (hydrosphère, atmosphère), voire même permanent (Kabata-Pendias et Pendias, 1991).

1.4.2 Les composés organiques

Les composés organiques s'infiltrent généralement dans les sols sous forme de liquides immiscibles, appelés NAPL (Non-Aqueous Phase Liquids), suite à des fuites de réservoirs de produits pétroliers, des déversements accidentels et des dépôts de résidus organiques. Les NAPL peuvent être moins denses (masse volumique $< 1 \text{ g/cm}^3$) (Light NAPL ou LNAPL ex. gazoline, huiles minérales, diesel) ou plus denses (masse volumique $> 1 \text{ g/cm}^3$) que l'eau (Dense NAPL ou DNAPL ex. composés halogénés tels les biphényles polychlorés (BPC) ou le trichloroéthylène (TCE)). Les NAPL s'infiltrent différemment dans les sols selon leur masse volumique.

Les LNAPL s'infiltrent dans le sol par gravité et avec l'eau d'infiltration, donc verticalement jusqu'à la nappe phréatique à la surface de laquelle ils s'accumuleront à cause de leur faible masse volumique. Toutefois, une quantité importante de LNAPL, appelée saturation résiduelle, restera emprisonnée dans la zone non-saturée en masses isolées et immobiles (Fetter, 1993; Pennell, Abriola et Weber Jr., 1993). Cette quantité de LNAPL est appelée *saturation résiduelle*. Cette dernière peut être très persistante et ainsi constituer une source de pollution à long terme par dissolution de composés organiques dans l'eau d'infiltration (Fortin, Jury et Anderson, 1998).

Dans le cas des DNAPL, ces derniers s'infiltreront verticalement mais par leur masse volumique élevée ils ne s'accumuleront pas à la surface de la nappe phréatique. Ils migreront plutôt à travers la nappe phréatique jusqu'à la roche-mère ou des couches moins perméables (ex. argile) et infiltreront même ces dernières via les réseaux de fissures existants. Comme les LNAPL, une quantité résiduelle de DNAPL restera emprisonnée dans la zone non-saturée mais aussi dans la zone saturée.

1.4.3 Mixité de la contamination

Les métaux lourds et les NAPL d'origine pétrolière peuvent contaminer simultanément les terrains utilisés pour un large éventail d'activités humaines, telles le raffinage du pétrole, la récupération de métaux et les bassins d'infiltration des eaux de ruissellement urbain. D'un point de vue scientifique et technique, l'évaluation de la mobilité des contaminants, l'analyse du risque et la restauration de terrains présentant une contamination mixte sont problématiques, car il existe un manque de connaissances fondamentales sur les interactions possibles entre des contaminants de natures physico-chimiques différentes. Par exemple, les métaux lourds peuvent limiter, voire empêcher, la biodégradation des contaminants organiques en étant toxiques pour les micro-organismes. La priorité de traitement devient donc importante. D'autre part, ces interactions peuvent aussi modifier la mobilité *in situ* et la (bio)disponibilité des contaminants en altérant leur répartition entre les phases liquide et solide.

Au plan scientifique, la nature de ces interactions doit être identifiée et leur influence sur la mobilité des contaminants et sur la restauration des sites contaminés doit être évaluée. La documentation scientifique sur la contamination mixte, notamment sur les interactions entre les métaux lourds et les NAPL dans les milieux poreux, est pratiquement inexistante. La présente étude a donc été effectuée dans un but de développement des connaissances scientifiques et s'attarde en particulier aux aspects physico-chimiques de l'influence de NAPL résiduels sur le transfert des métaux lourds dans les sols. Cette approche du point de vue du transfert métallique a été privilégiée pour les raisons suivantes :

- Les métaux lourds sont en général retenus par les constituants géochimiques du sol. Toutefois, certains sont très toxiques, notamment le Cd et le Pb, et il est important d'étudier les conditions modifiant leur comportement et leur mobilité. Ainsi, dans la présente étude l'approche privilégiée a été de considérer la présence de NAPL résiduels comme étant un élément perturbateur du comportement des métaux lourds dans les cas de contamination mixte.
- Tel que mentionné précédemment, il existe plusieurs techniques de décontamination des sols pollués par des contaminants organiques. Par ailleurs, le développement de techniques de décontamination pour les contaminations métalliques reste limité, particulièrement en ce qui concerne les techniques *in situ*. Les métaux lourds sont donc considérés ici comme un élément complexifiant le développement de techniques de décontamination applicables aux contaminations

mixtes. Il devient donc nécessaire d'étudier le comportement des métaux lourds dans un cadre de contamination mixte afin d'élargir et d'approfondir la base de connaissances sur leur comportement et ainsi de mettre en évidence les processus pouvant influencer les activités de restauration des sites à contamination mixte.

Cette étude s'oriente autour des questions suivantes en les abordant d'un point de vue tant théorique qu'expérimental : Est-ce que la présence d'un NAPL résiduel dans un sol a une influence sur le comportement des métaux lourds? Quelle est la relation entre l'occupation de l'espace poreux du sol par le NAPL résiduel et la modification de l'écoulement aqueux et du transfert des métaux lourds? Quelles sont les implications de modifications de l'écoulement aqueux induites par le NAPL résiduel sur les interactions chimiques entre les métaux lourds et la phase solide du sol? Quelles sont les implications de la présence de NAPL résiduel sur la géochimie individuelle des métaux lourds?

1.5 But et objectifs de recherche

La recherche proposée s'intéresse à l'étude du comportement des métaux lourds présents dans une contamination mixte, en particulier à leur transfert dans les sols en présence d'hydrocarbures pétroliers sous forme de NAPL résiduel. Cette étude est effectuée à l'échelle du laboratoire afin d'analyser les mécanismes influençant le transfert de métaux lourds aqueux dans un sol contaminé par un NAPL résiduel. Cette recherche vise ainsi à étudier l'effet sur le comportement des métaux lourds de l'altération hydrogéochimique du sol par un NAPL résiduel. En tenant compte des paramètres hydrodynamiques (c.-à-d. déterminant l'écoulement de la phase aqueuse) et géochimiques (c.-à-d. déterminant les mécanismes de rétention/relargage des métaux lourds dissous), l'étude proposée décrira les effets de la présence du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds en termes de leur taux de rétention, leur distribution dans la phase solide ainsi que leur concentration aqueuse.

Le développement du projet se fera selon les objectifs suivants:

- Établir l'état actuel des connaissances sur les interactions NAPL-métaux;
- Conceptualiser les interactions NAPL-métaux;
- Établir expérimentalement la présence d'une influence du NAPL résiduel sur le transfert des

métaux lourds dans les sols;

- Établir la nature de cette influence, à savoir hydrodynamique et/ou chimique;
- Mesurer l'impact de la présence de NAPL résiduel sur :
 - les processus dictant l'écoulement aqueux;
 - les mécanismes contrôlant transfert des métaux lourds;

1.6 Organisation de la thèse

Cette thèse comporte cinq chapitres et quatre annexes. Leur contenu est brièvement décrit ci-dessous.

Chapitre 1 : Introduction	Ce chapitre décrit le contexte général ainsi que la problématique de cette étude et présente les objectifs poursuivis.
Chapitre 2 : Relevé bibliographique	Ce chapitre établit l'état des connaissances concernant les concepts appliqués sous forme de recension bibliographique. Les hypothèses de travail y sont aussi énoncées.
Chapitre 3 : Matériel et méthode	Ce chapitre présente la structure méthodologique de l'étude ainsi qu'une description des différentes méthodes analytiques et instrumentales.
Chapitre 4 : Résultats et discussion	Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur interprétation. Ce chapitre renferme aussi une discussion sur les implications des résultats obtenus.
Chapitre 5 : Conclusions	Ce chapitre contient le sommaire des résultats, les conclusions de l'étude ainsi que la déclaration d'originalité et de contribution scientifique.
Annexe A	Cette annexe décrit la situation des terrains contaminés au Québec à partir de la version 2000 des inventaires GERLED et

GERSOL du MEFQ.

Annexe B

Cette annexe présente les résultats de caractérisation d'échantillons provenant de deux terrains urbains à contamination mixte.

Annexe C

Cette annexe présente une étude préliminaire de caractérisation exécutée par une firme privée pour un des deux terrains de l'annexe C.

Annexe D

Cette annexe présente les courbes de traçage duplicata du volet II de la phase II du programme expérimental.

CHAPITRE II

TRANSFERT DES MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS EN PRÉSENCE DE LIQUIDES ORGANIQUES NON MISCIBLES RÉSIDUELS

La documentation scientifique sur la contamination mixte des sols est rare et se résume généralement à des études de cas. Il n'existe pas de travaux de recherche sur le comportement des contaminants au sein des contaminations mixtes. Toutefois, tel que présenté à l'annexe A, ce type de contamination, notamment par les métaux lourds et les hydrocarbures pétroliers, est le deuxième en importance au Québec. Il y a donc une nécessité de produire des connaissances scientifiques qui permettront éventuellement d'aborder ce problème du point de vue technique. La présente étude a été effectuée afin de fournir des données expérimentales initiales sur le comportement de ce type de contamination du sol et proposer une base au développement futur de connaissances sur le sujet.

Les interactions NAPL-métaux dans les sols n'étant pas documentées, il a été nécessaire de déterminer une base de connaissances scientifiques de référence à partir de thèmes de recherche connexes afin de pouvoir conceptualiser ces interactions et d'en tirer un modèle expérimental. Le repérage de ces thèmes de recherche dans la documentation scientifique existante a nécessité l'utilisation d'une approche globale du sol permettant d'en discerner les éléments et leurs relations dans un sol sain. L'approche systémique se prête à cet exercice, car elle permet de conceptualiser un système, soit de le définir comme une totalité organisée par les interrelations entre ses éléments constitutifs. Elle permet ainsi d'obtenir une compréhension initiale du fonctionnement global du sol et par la suite d'identifier les structures et fonctions affectées par la contamination. Il est alors possible de discerner les grandes catégories auxquelles

ces structures et fonctions appartiennent et correspondant aux champs d'études consultés. La section suivante présente donc cette approche systémique du sol et la structure de recherche bibliographique qui en est inspirée.

2.1 Approche systémique des aspects physico-chimiques du sol

Il ne s'agit pas ici de présenter une étude systémique détaillée du sol mais plutôt d'en fournir une description systémique générale des points de vue physique et chimique. Une approche systémique du sol similaire est présentée dans Winiarski (1994) et certains éléments en sont repris dans la présente discussion.

Tout système peut être représenté selon deux aspects interdépendants, soit les aspects *structurel et fonctionnel*. Selon Durand (1979), l'aspect structurel d'un système comprend: 1) une frontière séparant le système donné de son environnement et qui est plus ou moins perméable, 2) des éléments, 3) un réseau de transport et de communication, véhiculant de la matière ou de l'énergie et 4) des réservoirs dans lesquels sont stockés la matière ou l'énergie. Ce modèle structurel lorsqu'appliqué au sol résulte en une description dont les éléments sont organisés en trois catégories principales, soit les phases solide, liquide et gazeuse (voir tableau 2.1). Ainsi, un sol est d'abord un arrangement de particules solides en une structure poreuse dont les vides contiennent deux types de fluides, soit de l'eau et de l'air. De manière plus détaillée, chacun de ces éléments comporte des sous-éléments constitutifs. De même que les particules solides sont composées de différents minéraux et molécules organiques, l'eau et l'air contiennent aussi des constituants chimiques. Aussi, les vides du sol sont organisés en un réseau, appelé réseau poreux, permettant l'acheminement des fluides et ce réseau comporte des sections où les fluides et leurs constituants sont emmagasinés physiquement ou chimiquement. Ces éléments constituent la structure d'un sol lorsqu'ils sont mis en relation avec son environnement extérieur à travers des frontières. Ces dernières définissent les relations d'un sol avec les flux externes, donc son fonctionnement. Une description fonctionnelle du sol est présentée au tableau 2.2.

Tableau 2.1 Description structurelle du système physico-chimique du sol

Composant structurel	Composant constitutif	Composant contaminant
Frontière	<p>Dans la zone non saturée :</p> <p><i>Interface sol-air</i> <i>Surface de la nappe phréatique</i></p> <p>Dans la zone saturée :</p> <p><i>Surface de la nappe phréatique</i> <i>Surface de la roche-mère</i></p>	<p>Fond d'une décharge ou d'un lieu d'enfouissement sanitaire (LES)</p> <p>Fond d'un étang de rétention</p> <p>Fond d'un réservoir</p> <p>Zone d'épandage</p>
Éléments Phase solide	<p>Particules minérales <i>Ex. silicates, carbonates, argiles, oxydes/hydroxydes</i></p> <p>Particules organiques <i>Ex. acides humiques et fulviques, humines</i></p>	<p>Métaux particuliers <i>Ex. Cd, Cu, Pb, Zn</i></p> <p>Cendres contaminées</p>
Éléments Phase liquide	<p>Eau interstitielle</p> <p>Solutés <i>Ex. Cations (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})</i> <i>Anions (Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-})</i> <i>Matière organique dissoute</i></p> <p>Colloïdes minéraux et organiques</p>	<p>Liquides organiques non miscibles <i>Ex. Produits pétroliers, organo-chlorés</i></p> <p>Contaminants organiques dissous <i>Ex. HAP, HAM</i></p>
Éléments Phase gazeuse	<p>Gaz constitutifs de l'air <i>Ex. O_2, CO_2, N_2</i></p>	<p>Vapeurs organiques <i>Ex. Solvants, essence</i></p> <p>Métaux gazeux <i>Ex. vapeurs mercuriques (Hg^0 gazeux)</i></p>
Réseaux de transport	<p>Réseau poreux <i>Organisation des particules solides en une matrice poreuse</i></p>	Ne s'applique pas
Réservoirs	<p>Surface réactives <i>Ex. groupes fonctionnels, charges de surface, sites de nucléation</i></p> <p>Porosité de rétention <i>Ex. Capacité au champ</i></p>	Ne s'applique pas

L'aspect fonctionnel d'un système peut comporter (Durand, 1979) : 1) des flux de matière ou d'énergie qui circulent dans les réseaux et transitent dans les réservoirs, 2) des centres de décision qui modifient les débits des flux et transforment la matière ou l'énergie, 3) des boucles de rétroaction (" feed back ") dans lesquelles une action de B sur A suit une première action de A sur B et 4) des délais qui permettent de procéder aux ajustements nécessaires au bon fonctionnement du système. Il faut aussi ajouter les *entrées* et les *sorties* qui matérialisent les rapports d'un système donné avec son environnement (Durand, 1979).

Tableau 2.2 Description fonctionnelle du système physico-chimique du sol

Composant fonctionnel	Constitutif
Flux	Flux aqueux <i>Mouvement de l'eau</i> <i>Transport des solutés</i> <i>Transport colloïdal</i> Flux gazeux <i>Mouvement des gaz</i> Flux énergétiques <i>Radiation</i>
Centres de décision	Modification des flux aqueux et gazeux <i>Potentiel de pression</i> <i>Géométrie du réseau de pores; tailles et quantité de pores</i> Modification du flux des solutés <i>Potentiel chimique</i> <i>Surfaces actives</i> <i>Complexants (ligands, chélatants)</i>
Boucles de rétroaction	Aucune
Délais	Retard du transport des espèces chimiques réactives <i>Rétention/Transformation des espèces chimiques</i> <i>Tampons chimiques</i> Accumulation de l'eau et des gaz Δ états physiques des phases <i>Condensation</i> <i>Gel</i>

Les *flux* de fluides circulant dans le sol sont contrôlés d'une part par un potentiel d'énergie et par la configuration du réseau poreux. Les fluides peuvent être accumulés dans les régions *réservoirs* du réseau poreux, notamment dans les régions où leur déplacement est empêché par leur potentiel d'énergie ou la configuration des pores (ex. pores non conducteurs). Par ailleurs, les constituants dissous sont transportés par les flux de fluides. Toutefois, le déplacement des constituants dissous peut aussi être contrôlé par des potentiels chimiques (ou potentiels diffusifs) et par des interactions chimiques avec la phase solide. Ces dernières permettent des *délais* dans les flux des constituants dissous, ce qui permet au sol d'agir sur ces flux.

Le tableau 2.2 mentionne aussi d'un point de vue physico-chimique, qu'il n'existe pas de *boucle de rétroaction* dans le sol. Contrairement aux systèmes vivants, le sol ne peut se maintenir dans un état homéostatique, lequel résulte d'un ensemble de boucles de rétroaction qui visent à maintenir l'état stationnaire d'un organisme dans sa morphologie et ses conditions intérieures, en

dépôt des perturbations extérieures (Durand, 1979). Ainsi, le sol pourra interagir avec un flux contaminant et le retarder ou l'atténuer, mais ne pourra pas agir sur la source du flux par rétroaction.

Ces descriptions structurelle et fonctionnelle permettent de représenter le système physico-chimique du sol dans son ensemble. Ainsi, en termes systémiques, on dira que le sol est un système à *état stationnaire actif*, car, bien que ses composants ne soient pas fixes, il maintient, en l'absence de catastrophes, sa forme, son organisation et sa fonction en interagissant avec les flux qui le traversent (Durand, 1979). Ceci rejoint le rôle écologique du sol décrit au chapitre I (section 1.2) lequel présente le sol comme étant un système tamponnant les flux de matière et d'énergie afin de régulariser la qualité de l'eau qui le traverse et pour supporter une partie importante de la biomasse végétale naturelle et de production humaine. Ainsi, le sol maintient la stabilité de son état ainsi que celle de ses interactions avec l'écosystème. Dans la présente étude, le sol, considéré sous ses aspects physico-chimiques, est donc un système ouvert en état de déséquilibre thermodynamique constant qui conserve sa fonction en échangeant de l'énergie et de la matière avec son environnement.

Étant donné l'interdépendance des aspects structurel et fonctionnel, il est possible de comprendre comment la présence d'éléments structurels contaminants peut affecter les relations fonctionnelles normales (constitutives) d'un sol. En considérant en particulier le cas des NAPL et des métaux lourds dans les sols, il est possible de repérer l'influence de ces éléments contaminants sur l'aspect fonctionnement du sol sain.

Les NAPL qui pénètrent dans le sol constituent un flux liquide additionnel partageant le réseau poreux avec les phases aqueuse et gazeuse. Ce nouveau flux est soumis aux mêmes *centres de décision* que les flux aqueux et gazeux, c.-à-d. son déplacement est dicté par des forces physiques similaires. Toutefois, si les NAPL sont considérés comme des éléments structurels étrangers à un sol sain, ils deviennent alors eux-mêmes modificateurs des flux constitutifs du sol. Le flux de NAPL occupe et se déplace à travers une portion du réseau poreux à laquelle les flux constitutifs n'ont plus accès. Cette portion varie en importance selon la magnitude du flux de NAPL. Ce phénomène est d'autant plus évident lorsque le NAPL est présent en quantité résiduelle, alors qu'il est immobilisé dans une portion du réseau poreux. Le NAPL ne représente

plus alors un flux mais un élément liquide jouant un rôle structurel similaire aux éléments solides, c.-à-d. qu'il redéfinit la géométrie du réseau poreux et par le fait même détermine en quasi-permanence¹ un nouveau flux aqueux. De plus, le NAPL peut recouvrir les surfaces solides. Ce faisant il devient aussi un modificateur du flux des solutés et intervient dans l'activité des surfaces solides, donc dans les *délais* servant au maintien du système.

Les métaux lourds, quant à eux, pénètrent usuellement dans le sol sous forme particulaire ou dissoute. Dans le premier cas, leur interaction avec le sol dépend fortement de leur altération et de leur dissolution. L'influence fonctionnelle des métaux lourds sera discutée en considérant ces derniers sous forme dissoute. Les métaux dissous sont partie intégrante du flux de solutés et donc du flux aqueux. Ils ne sont donc pas modificateurs de ces flux. D'autre part, les métaux dissous sont affectés par les *délais* du système, c.-à-d. qu'ils interagissent avec les surfaces solides actives du sol. Ainsi, ils utiliseront une partie de la capacité réactive du sol et modifieront sa capacité à procéder aux ajustements nécessaires pour assurer le maintien du système lors de flux métalliques subséquents.

En comparant l'influence de chaque type de contaminant sur le fonctionnement du sol, il est possible de discerner leurs interactions potentielles. Ces observations permettront de cibler et mettre en commun des champs d'études permettant de conceptualiser les interactions NAPL-métaux dans les sols.

Un premier type d'interaction peut résulter de la modification du flux aqueux par les NAPL. En effet, une modification du flux aqueux peut résulter d'une modification du flux de métaux lourds dissous (flux de solutés). Afin de documenter ce type d'interaction, il sera nécessaire de mettre en commun les champs d'études portant sur l'écoulement aqueux et le transport des solutés, l'écoulement polyphasique ainsi que la structure du réseau poreux. D'autre part, en modifiant les surfaces actives, le NAPL altère les délais du système permettant normalement de tamponner le flux de métaux aqueux. Dans ce cas, il s'agira de mettre en commun les champs d'études portant sur la rétention des métaux lourds dans les sols et ceux portant sur l'occupation du réseau poreux et des surfaces solides par les NAPL.

¹ La modification du flux aqueux par un NAPL résiduel ne peut rigoureusement être considérée permanente puisque ce dernier est dissous, très lentement, par la phase aqueuse, volatilisé ou biodégradé.

2.2 Structure de recherche bibliographique

À partir de la représentation systémique du sol et des interactions NAPL-métaux, trois champs d'étude généraux ont été ciblés. Ces derniers sont : 1) le transfert des métaux lourds dans les sols, 2) la structure du sol et 3) l'écoulement polyphasique non miscible (voir figure 2.1).

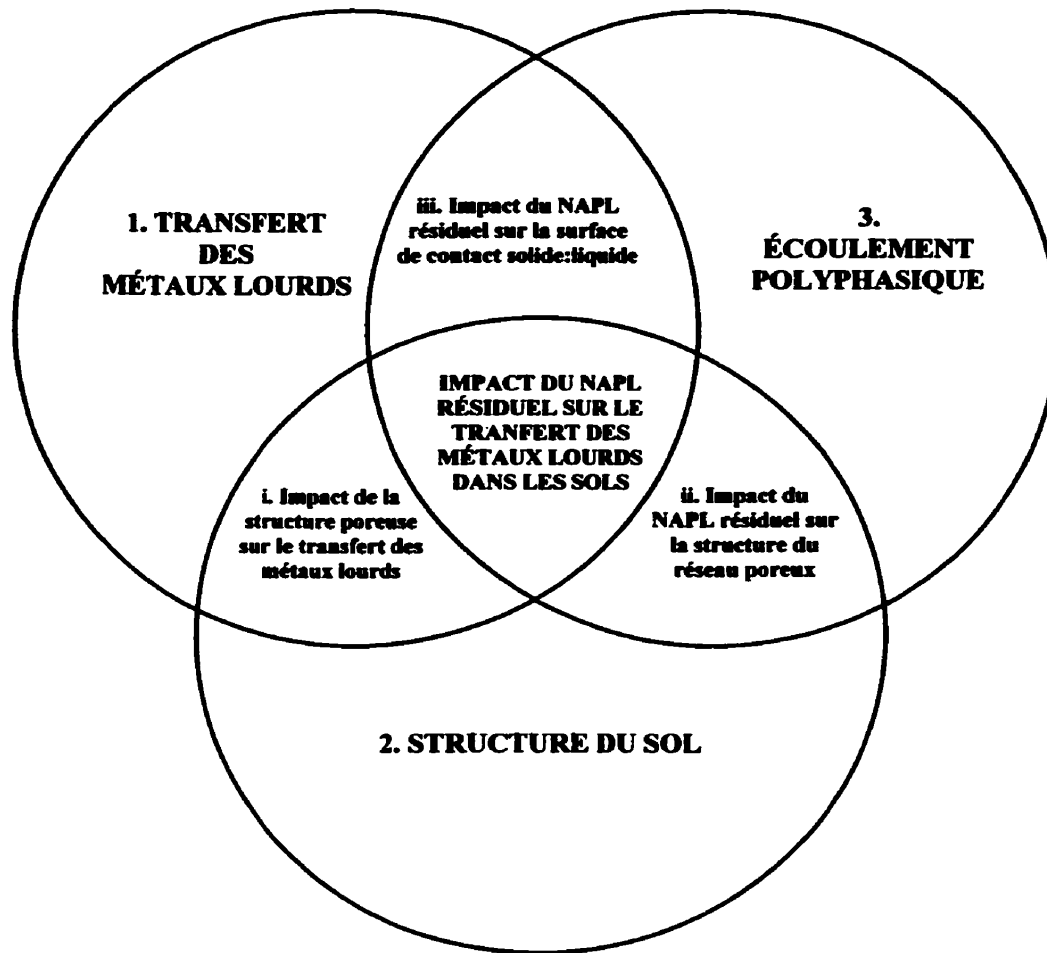


Figure 2.1 Structure de la recherche bibliographique

En premier lieu, un état général des connaissances dans chacun de ces trois champs d'études est présenté. Ensuite, ces champs d'études seront comparés afin d'en extraire les thèmes communs (identifiés i, ii et iii sur la figure 2.1) et ce, en accordant un intérêt particulier aux connaissances s'appliquant aux interactions NAPL-métaux dans les sols.

2.3 Transfert des métaux lourds dans les sols

Le concept de transfert des métaux lourds désigne l'ensemble des processus participant à la distribution spatio-temporelle de ces contaminants parmi les différentes phases solide et liquide. De manière générale, le concept de transfert regroupe 1) les mécanismes contrôlant la rétention et le relargage des métaux lourds, 2) le transport des métaux lourds dissous par les processus de convection, de dispersion mécanique et de diffusion et 3) le transport des métaux lourds sous forme colloïdale. La présente discussion s'attardera en particulier à décrire les deux premiers points puisque le transport colloïdal n'est pas inclus dans le thème de recherche poursuivi par cette étude.

2.3.1 Interactions entre le sol et les métaux lourds

Il est reconnu que le devenir des métaux lourds dans le sol varie considérablement à la fois pour chaque métal ainsi que pour les différents types de sol. Dans un contexte environnemental, cette variabilité doit être comprise pour une gestion appropriée des sols contaminés. Le comportement des métaux lourds dans le sol peut être expliqué et prédit à l'aide d'informations sur leur distribution géochimique, soit leurs associations avec les composantes de la phase solide du sol. En conditions naturelles, ces associations sont fonction des processus pédogéniques dominants. Toutefois, des facteurs anthropiques, tels les pratiques agricoles ou la pollution, peuvent déterminer la distribution géochimique des métaux lourds (Kabata-Pendias et Pendias, 1991).

Les métaux lourds tendent à s'associer chimiquement aux constituants solides du sol, ce qui limite leur mobilité, donc leur potentiel de relargage vers la phase aqueuse. Ainsi, les processus responsables de cette affinité pour la phase solide sont généralement considérés comme des processus d'atténuation puisqu'ils causent un transfert des métaux lourds de la phase aqueuse vers la phase solide (Shackelford et Rowe, 1997). Par contre, dans un contexte de restauration, ils deviennent un facteur limitatif en compliquant et rendant difficile l'extraction des métaux lourds.

Par ailleurs, il peut exister des conditions géochimiques limitant la capacité d'un sol à agir comme zone tampon contre le transfert des métaux lourds vers les eaux souterraines et le biote. Des métaux lourds antérieurement retenus par la phase solide du sol peuvent être relargués dans

la phase aqueuse. Par exemple, il est reconnu que des conditions acides entraînent la mobilisation des métaux lourds retenus par la phase solide du sol (Förstner et Wittman, 1979; Dubé, 1997; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998a&b) ce qui représente un danger potentiel pour l'environnement ou la santé publique. En effet, les métaux lourds sous forme ionique libre sont reconnus comme étant mobiles, hautement (bio)disponibles et très toxiques. Réciproquement, des variations contrôlées du pH, lors d'un traitement par exemple, permettent d'augmenter le potentiel de restauration d'un sol contaminé par les métaux lourds.

La distribution d'un métal lourd parmi les constituants du sol dictera la sensibilité relative de chacune de ses formes chimiques aux variations des conditions géochimiques. Il a été démontré lors d'études antérieures (Galvez-Cloutier, 1995; Dubé, 1997; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998a) que la distribution géochimique des métaux lourds se révèle un paramètre essentiel à l'évaluation de leur mobilité ainsi qu'à la détermination du potentiel de restauration d'un sol contaminé par ces polluants.

2.3.1.1 Mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol

Lorsqu'une charge de métaux lourds (anthropique ou lithogénique) est imposée à un sol, une partie de cette dernière s'associera aux ligands dissous dans l'eau interstitielle alors qu'une autre partie sera retenue par la phase solide du milieu. La distribution des métaux lourds parmi les phases solide et aqueuse est contrôlée par différents mécanismes influencés par les conditions géochimiques de l'eau interstitielle, dont les principaux paramètres sont le pH et le potentiel rédox (Eh). La rétention des métaux lourds par les composantes solides du sol résulte d'un *équilibre hétérogène* et est généralement appelée *distribution géochimique* ou *partition* (c.-à-d. spéciation particulière). Dans un système en équilibre hétérogène, certains minéraux primaires sont dissous, alors que certains minéraux secondaires précipitent et s'accumulent dans les sédiments ou dans les zones d'accumulation des sols minéraux (Öhman et Sjöberg, 1988).

La phase solide du sol est constituée de plusieurs composantes en contact avec une phase liquide, l'eau interstitielle, et dans certaines conditions avec une phase gazeuse (ex. zone non-saturée). Les constituants de la phase solide du sol participant à la rétention des métaux lourds sont principalement composés de solides inorganiques (ex. (hydr)oxydes, carbonates, sulfures, argiles) et

de matière organique détritique (Tessier, Campbell et Bisson, 1979 ; Gunn, Winnard et Hunt, 1988 ; Leckie, 1988 ; Tessier et Campbell, 1988 ; Yong et coll., 1992 ; Galvez-Cloutier, 1995). La terminologie généralement utilisée identifie ces différents constituants solides comme étant: 1) les minéraux argileux, 2) les minéraux secondaires (ex. carbonates, oxydes/hydroxydes, sulfures), 3) la matière organique et 4) les minéraux cristallins primaires (Gibbs, 1973²; Bolt et Bruggenwert, 1978; Sposito, 1989; Kabata-Pendias et Pendias, 1991).

Le système minéral du sol est un système complexe, n'étant généralement pas en équilibre avec la phase aqueuse et favorisant ainsi la dégradation des minéraux existant et la formation de nouvelles formes minérales ainsi que la minéralisation de composés organiques (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Certaines de ces nouvelles formes minérales métastables ont un important potentiel d'interaction avec les métaux lourds. Les mécanismes responsables de la distribution géochimique des métaux lourds parmi les constituants solides d'un sol sont : 1) l'adsorption à la surface des minéraux argileux, des oxydes/hydroxydes et de la matière organique, 2) la précipitation/coprécipitation avec les minéraux secondaires, 3) la complexation et la coagulation avec la matière organique ainsi que 4) le transfert des métaux lourds depuis des formes géochimiques mobiles vers des formes *néolithogéniques* de faible mobilité (Förstner et Wittman, 1979; Tessier et coll., 1979; Gunn et coll., 1988; Tessier et Campbell, 1988; Yong et coll., 1992; Galvez-Cloutier, 1995; Xiang et Banin, 1996).

a) Adsorption et échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est reliée à la capacité de ce dernier à adsorber des cations dissous et à relarguer une quantité équivalente de cations dans la solution (Förstner et Wittman, 1979 ; Sposito, 1989). Cette propriété réfère au niveau d'adsorption maximal de cations facilement échangeables. Elle considère donc seulement les cations adsorbés physiquement et ceux de la double-couche électrique. L'effet de l'échange cationique sur la rétention des métaux lourds est variable. Les réactions d'échange ionique se produisent plus lentement que les réactions acido-basiques (ex. (co-)précipitation) ce qui facilite, pour des conditions favorables (ex. pH élevé, présence de carbonates), l'association préférentielle des

² Gibbs (1973) cité dans Förstner et Wittman (1979)

métaux lourds avec les minéraux secondaires (Prusty, Sahu et Godgul, 1994 ; Sahu, Prusty et Godgul, 1994 ; Galvez-Cloutier, 1995 ; Masscheleyn , Tack et Verloo, 1996). De plus, Galvez-Cloutier (1995) mentionne la possibilité que l'échange ionique devienne un mécanisme de rétention actif seulement lorsque le pH favorise la dissolution des précipités auxquels sont associés les métaux lourds (ex. carbonates).

b) Précipitation et coprécipitation

Lorsque le pH est élevé (généralement $\text{pH} > 5$) et que les produits de solubilité (K_{sp}) respectifs sont atteints les métaux lourds précipitent généralement sous forme de carbonates (ex. PbCO_3 , CdCO_3) et d'hydroxydes (ex. $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$) en conditions oxydantes et sous forme de sulfures (ex. PbS) en conditions réductrices. Les métaux lourds peuvent aussi être coprécipités avec une autre phase solide telle CaCO_3 ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La coprécipitation avec les minéraux carbonatés peut être, dans certains cas, le mécanisme de rétention contrôlant la concentration aqueuse des métaux lourds. La solubilité des carbonates est fortement influencée par le pH et la pression partielle de CO_2 . Elle peut être définie par l'équation suivante : $\text{MCO}_{3(s)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (Sigg, Behra et Stumm, 1994). Une diminution du pH et une augmentation de la pression partielle de CO_2 favorisent une dissolution accrue des carbonates, permettant ainsi le relargage des métaux lourds leur étant associés.

Les hydroxydes ($\text{M}(\text{OH})_n$) (ainsi que les oxydes hydratés) peuvent aussi contrôler la concentration aqueuse des métaux lourds. Ces minéraux sont considérés comme des produits amphotères, soit possédant à la fois les caractéristiques d'un acide et d'une base (Sigg et coll., 1994). Avant de précipiter sous forme d'hydroxyde, les cations métalliques subissent généralement une série d'étapes d'hydrolyse. La solubilité des hydroxydes est définie par l'équation suivante : $[\text{M}]_{\text{dissous}} = [\text{M}^{n+}] + [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{OH}^{(n-1)+}]$ (Galvez-Cloutier, 1995). Cette équation met en évidence l'influence des conditions acido-basiques du système sur la précipitation des hydroxydes.

c) Interactions avec la matière organique

Outre l'adsorption et l'échange ionique, la rétention des métaux lourds par la matière organique résulte de la formation de complexes organo-métalliques et leur adsorption, floculation et/ou précipitation sur d'autres substrats (Förstner et Wittman, 1979). La solubilité des complexes organo-métalliques est généralement inverse à celle prédite pour des complexes inorganiques (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Par exemple, il n'est pas rare que des complexes organo-métalliques se forment à des pH inférieurs à 3. Les complexes organo-métalliques insolubles sont donc peu sensibles à une diminution du pH.

d) Association avec la phase cristalline

Il arrive qu'un certain pourcentage de métaux lourds soit associé aux minéraux cristallins primaires. Ceci est le cas principalement des présences lithogéniques, mais aussi de certaines présences anthropiques. La distribution des métaux lourds dans les minéraux primaires est fonction de facteurs chimiques et cristallins, tels le rayon ionique, les valences et la configuration électronique. Par exemple, le Zn est préférentiellement incorporé dans des positions structurales spécifiques des silicates et des oxydes où il y remplace le Fe^{2+} et le Mg^{2+} . Le Pb, quant à lui, peut occuper les positions structurales de métaux monovalents et divalents de grande taille, dont le potassium. De plus, certains auteurs suggèrent que dans les cas d'influences anthropiques à long terme, la stabilité structurale de précipités métalliques augmente produisant ainsi des phases minérales *néolithogéniques* dont la faible mobilité s'apparente aux phases lithogéniques naturelles (Förstner et Wittman, 1979; Xiang et Banin, 1996).

2.3.1.2 Distribution géochimique des métaux lourds dans les sols

La rétention des métaux lourds par les différents constituants du sol se produit de manière compétitive. Les métaux lourds s'associent aux constituants du sol selon leur affinité respective, tandis que les constituants du sol cherchent à retenir les métaux lourds de manière sélective. La figure 2.2 présente les relations entre les différents mécanismes de rétention ainsi que les différentes phases s'associant aux métaux lourds.

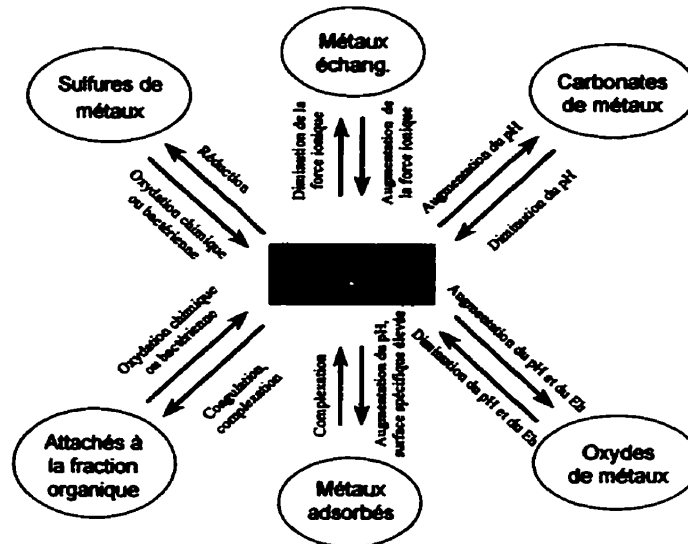


Figure 2.2 Schéma de la distribution géochimique des métaux lourds

Le processus de distribution géochimique des métaux lourds est davantage compliqué par le fait que les constituants solides du sol interagissent entre eux pour former, non pas des phases solides uniques et distinctes, mais plutôt des agglomérations de plusieurs phases (Förstner et Wittman, 1979 ; Tessier et Campbell, 1988 ; Yong, 1995). Par exemple, les oxydes/hydroxydes amorphes, la matière organique et les carbonates secondaires recouvrent généralement les minéraux argileux ou primaires. La distribution géochimique des métaux lourds dans les sols contaminés révèle des informations importantes sur les forces relatives par lesquelles les métaux lourds sont retenus dans les sols. Le potentiel de disponibilité de ces formes de métaux lourds pour l'environnement et le biote est directement fonction de la sensibilité de leurs associations géochimiques aux écarts des conditions physico-chimiques du sol. Ainsi, chaque forme de métal lourd a un effet relatif sur l'environnement et le biote (Tessier et coll., 1979).

2.3.1.3 Relargage des métaux lourds retenus par la phase solide

Un relargage des métaux lourds retenus par les sols peut être potentiellement dangereux pour l'environnement et la santé publique. Il est généralement reconnu que la concentration aqueuse des métaux lourds constitue une quantité immédiatement disponible pour le biote (Evans et Lasenby,

1993). De plus, l'absorption des métaux lourds et la toxicité peuvent être mises en relation avec l'activité des ions métalliques libres (Gunn et coll., 1988). Le transfert des métaux lourds de la phase solide vers la phase liquide est principalement causé par quatre types de changements dans l'état chimique de l'eau interstitielle (Förstner et Wittman, 1979):

- 1) Baisse du pH conduisant à la dissolution des carbonates et des hydroxydes relarguant ainsi les métaux lourds leur étant associés. Une diminution du pH peut aussi causer la désorption des métaux lourds par un remplacement de ces derniers par les ions H^+ .
- 2) Changements dans les conditions rédox du système se traduisant par une baisse de l'oxygène dissous. Ce phénomène est souvent relié à des conditions d'eutrophisation avancées. Les hydroxydes de Fe et de Mn sont partiellement ou complètement dissous et les métaux lourds qui leur sont associés sont relargués.
- 3) Augmentation de la teneur en sels dissous, où les métaux alcalins et les alcalino-terreux vont entrer en compétition avec les métaux lourds pour les sites échangeables des particules solides.
- 4) Utilisation accrue d'agents complexants synthétiques et naturels (ex. polyphosphates et complexants organiques biodégradables dans les détergents). Ces agents forment des complexes solubles stables avec les métaux lourds normalement adsorbés sur des particules solides.

Donc, les métaux lourds peuvent devenir disponibles selon les variations des conditions environnementales du système (Wood, 1988; Evans et Lasenby, 1993). Un des principaux facteurs causant le relargage des métaux retenus par la phase solide du sol est une diminution du pH. Les processus chimiques naturels influençant le pH du sol regroupent (Sposito, 1989): 1) la dissociation de l'acide carbonique ($H_2CO_3^*$), 2) l'altération des minéraux et 3) les réactions acido-basiques impliquant la matière organique. Certains facteurs anthropiques ont aussi un effet important sur l'acidification du sol. C'est notamment le cas des pluies acides causées par la pollution atmosphérique et des déversements accidentels de substances acides.

Il est reconnu que l'ion $[H^+]$ peut entrer en compétition avec les métaux lourds pour les ligands disponibles, diminuant ainsi la rétention des métaux lourds par la phase solide du sol. Une diminution du pH peut donc augmenter le gradient de concentration des métaux lourds de la phase solide vers l'eau interstitielle. La concentration des constituants géochimiques qui participent à la rétention des métaux lourds pourront alors s'avérer le principal facteur contrôlant la toxicité des métaux lourds dans le sol ainsi que leur absorption par le biote.

Selon leur composition géochimique, les sols peuvent posséder une certaine capacité de résistance à l'acidification. Cette propriété, appelée *pouvoir tampon*, peut être définie comme étant le nombre de moles de protons absorbées (cédées) par masse unitaire de sol lors d'une diminution (augmentation) unitaire du pH (Sposito, 1989). Plusieurs études ont démontré l'importance du pouvoir tampon du sol et du pH au niveau de la rétention des métaux lourds (ex. Galvez-Cloutier, 1989 ; Yong, Warkentin, Phadungchewit et Galvez, 1990 ; Yong et coll., 1993 ; Yong et Phadungchewit, 1993 ; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998b). Plus le pouvoir tampon d'un sol est élevé, plus ce dernier pourra retenir une importante quantité de métaux lourds et ce, par la formation de précipités tels les carbonates et les (hydr)oxydes. D'un autre côté, un sol sensible à l'acidification aura un potentiel de rétention très faible.

Le pouvoir tampon que possède un sol peut être relié en particulier à sa teneur en carbonates insolubles ($CaCO_3$). Le processus par lequel les carbonates solides neutralisent l'acidité d'un sol ayant été décrit précédemment, son effet sur le relargage des métaux lourds sera maintenant discuté. La teneur en $CaCO_3$ solide régit l'acidité du sol ainsi que les concentrations des métaux lourds dans l'eau interstitielle (Masscheleyn et coll., 1996 ; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998b). En fait, selon ces études, plus la teneur en $CaCO_3$ solide est élevée, plus le sol est tamponné et ainsi moins de métaux lourds sont relargués par quantité unitaire d'acide ajouté. Ainsi, lors de l'acidification, une quantité importante de $CaCO_3$ solide permet au sol de maintenir les proportions des espèces carbonatées en solution nécessaires au tamponnage du pH.

2.3.2 Transport des métaux lourds dans les sols

Dans les sections précédentes, il a été question des interactions chimiques entre le sol et les métaux lourds. Ces interactions se produisent lorsque les métaux lourds sont mis en contact

avec les constituants géochimiques lors de leur transport par la phase aqueuse. Ainsi, cette dernière est le vecteur du déplacement des métaux lourds dans les sols. Avant d'aborder le transport de solutés par la phase aqueuse, les principes fondamentaux décrivant l'écoulement aqueux en conditions saturée et non-saturée seront d'abord présentés.

2.3.2.1 Le sol en tant que milieu poreux continu

Lors de l'étude du transport de masse dans le sol, ce dernier est assimilé à un milieu poreux. Pour étudier ce type de milieu, il est nécessaire de formuler une description moyenne de ses propriétés selon un continuum. Par exemple, il est nécessaire de définir une vitesse moyenne des particules de fluide puisqu'il est impossible de mesurer de manière ponctuelle les vitesses respectives de chaque particule le long de son parcours d'écoulement (Freeze et Cherry, 1979). Pour ce faire, les propriétés du milieu poreux sont définies sur un volume élémentaire représentatif (VER) (Bear, 1972). Trois échelles de description sont alors introduites : 1) l'échelle moléculaire, 2) l'échelle microscopique et 3) l'échelle macroscopique. La première décrit les propriétés de chaque molécule du domaine considéré, la seconde décrit les propriétés moyennes des phases solide, liquide et gazeuse alors que la troisième décrit les propriétés moyennes du continuum (c.-à-d. milieu poreux). Le VER permet de passer de la description microscopique à la description macroscopique. Le détail de la sélection du VER peut être trouvé dans Bear (1972, 1995). Ainsi, à partir du moment où un milieu poreux est considéré comme un continuum, il est possible de le décrire à l'aide de propriétés macroscopiques moyennes et c'est cette description qui sera utilisée dans la présente discussion.

2.3.2.2 Écoulement en milieu poreux saturé

L'eau étant le vecteur de transport des solutés, son écoulement dans les sols doit être décrit afin de pouvoir présenter le concept de transport de masse convectif. L'écoulement d'un fluide en milieu poreux est décrit par la loi de Darcy. Ayant été dérivée à partir d'observations expérimentales, la loi de Darcy est une loi empirique (Darcy, 1856). Elle stipule que le flux ou débit spécifique est directement proportionnel au gradient hydraulique, soit :

$$\mathbf{q} = -\mathbf{K} \cdot \nabla h = -\mathbf{K} \cdot \mathbf{I} \quad (2.1)$$

où \mathbf{q} = flux darcién ou densité de flux [L/T]

K = conductivité hydraulique [L/T]

$\nabla h = \mathbf{I}$ = gradient hydraulique [L/L]

$h = z$ (énergie potentielle) + ψ (énergie de pression) = charge hydraulique totale [L]

Afin d'obtenir une description mathématique générale de l'écoulement de l'eau souterraine, il s'agit de combiner la loi de Darcy avec l'équation de continuité, cette dernière décrivant en termes mathématiques la loi de conservation de la masse (Freeze et Cherry, 1979). Donc, pour un écoulement saturé, l'équation générale en régime transitoire est la suivante :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{S_s}{K} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2.2)$$

où S_s = emmagasinement spécifique (" specific storage ") du milieu

Dans le cas d'un régime permanent, le terme de droite disparaît et l'équation obtenue est celle de *Laplace*. L'équation (2.2) et celle de *Laplace* sont valides pour un milieu isotrope et homogène. Pour les milieux anisotropes et/ou hétérogènes, certaines modifications doivent être apportées à ces équations, tel que présenté dans Bear (1972), Bear et Verruijt (1987), et Freeze et Cherry (1979).

2.3.2.3 Écoulement en milieu poreux non saturé

Plusieurs cas de contamination du sous-sol ont leur origine en surface ou dans la zone non saturée. Donc, cette dernière est un passage obligé pour les contaminants lors de leur transport vers la nappe phréatique et la zone saturée. Dans la zone non saturée, ou zone *vadose*, les pores sont occupés par deux phases fluides, soit une phase liquide (eau interstitielle) et une phase gazeuse. Si la teneur en eau volumétrique (θ) est égale à la porosité (n) dans un milieu saturé, alors dans un milieu non saturé, $\theta < n$. La limite entre les zones saturée et non saturée est la surface de la nappe phréatique où la pression est atmosphérique donc, $\psi = 0$. Notons qu'il existe une zone de transition appelée frange capillaire où les pores sont saturés mais $\psi < 0$, donc où l'eau est retenue par succion. Dans la zone non saturée, $\psi < 0$ (ψ est alors appelé *succion* ou

charge matricielle) et les pores ne sont que partiellement saturés par l'eau. Finalement, dans la zone saturée, $\psi > 0$. La figure 2.3 est une représentation graphique du système saturé - non saturé.

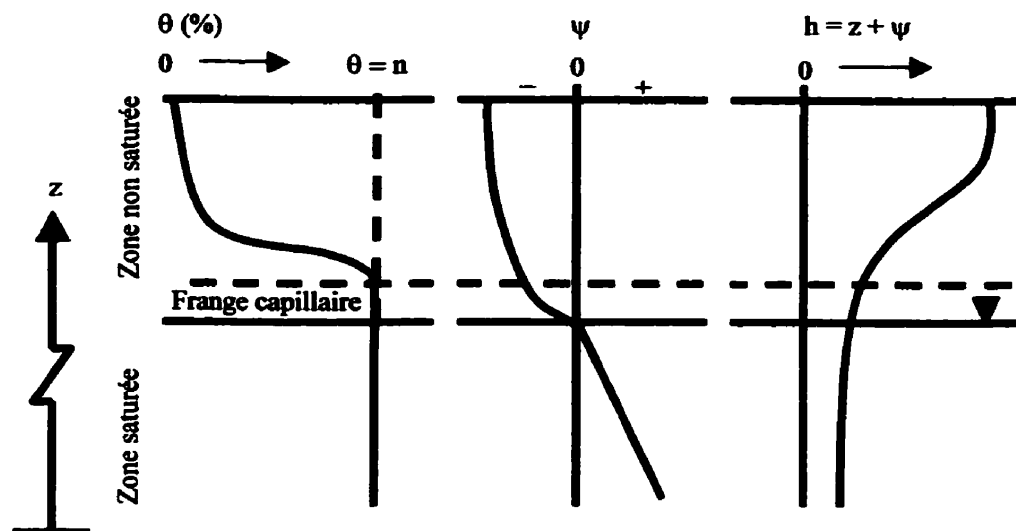


Figure 2.3 Conditions de saturation - non saturation dans les sols
(tirée de Freeze et Cherry, 1979)

En milieu non saturé, et ce contrairement au milieu saturé, θ et K ne sont plus des constantes mais dépendent de ψ . Les relations entre ces paramètres sont nonlinéaires et hystériques (Freeze et Cherry, 1979; Bear et Verruijt, 1987; Fetter, 1993). Ces relations sont appelées courbes caractéristiques θ - ψ et K - ψ . La figure 2.4 présente un exemple de telles courbes. Selon ces courbes, le sol est saturé à la pression atmosphérique et $\theta = \theta_s = n$. Lorsque la pression diminue, le sol reste à saturation jusqu'à une certaine valeur de ψ appelée *pression d'entrée d'air* ou *pression de déplacement*, ψ_a . Cette pression désigne le début de la frange capillaire (Freeze et Cherry, 1979). À partir de ψ_a , θ diminue avec la pression et ce, jusqu'à une teneur en eau irréductible appelée teneur en eau résiduelle, θ_r .

Le comportement hystérique des courbes caractéristiques provient du fait que la relation entre, par exemple, θ et ψ n'est pas la même lors du drainage que lors de l'imbibition. Bear et Verruijt (1987) et Fetter (1993) traitent des principales causes de l'hystérèse des courbes θ - ψ . Ces dernières sont :

- 1- *L'effet de la bouteille d'encre* ("ink bottle effect"). Un pore individuel a un rayon d'entrée (r) inférieur à son rayon maximum (R). Donc la pression matricielle, à l'interface eau-air, sera supérieure à l'entrée du pore puisque $\psi = 2\sigma/r$, où σ est la tension interfaciale eau-air, et $r < R$ ($\psi_r > \psi_R$). Le pore sera drainé automatiquement dès que la pression appliquée sera inférieure à ψ_r . Ensuite, le pore ne peut s'imbiber que si la pression est supérieure à ψ_r . Ainsi, la pression matricielle nécessaire au drainage d'un pore est inférieure (plus négative) à celle nécessaire à son imbibition.
- 2- L'angle de contact entre l'eau et la phase solide est supérieur lors de l'imbibition que lors du drainage. Ainsi, le ménisque formé lors de l'imbibition aura un rayon de courbure plus important, donc un potentiel matriciel plus élevé (moins négatif).
- 3- Durant le cycle d'imbibition, une certaine quantité d'air peut rester emprisonnée dans les pores, ce qui réduit la teneur en eau du sol.

Notons que si le drainage ou l'imbibition est effectué sur un échantillon partiellement drainé ou imbibé, on obtient une courbe intermédiaire appelée *courbe de balayage*. La relation θ - ψ dépend donc de l'historique d'imbibition-drainage (Bear et Verruijt, 1987). Une fois ces courbes obtenues, il est possible de les faire correspondre à des équations paramétriques dont les paramètres sont alors évalués par régression non-linéaire. L'estimation de $K(\psi)$ à l'aide des paramètres des courbes θ - ψ peut ensuite être effectuée à l'aide de différents modèles (Spitz et Moreno, 1996). Le modèle de van Genuchten (1979) est couramment utilisé à cette fin (ex. Mohanty et Singh, 1996; Nandagiri et Prasad, 1996). D'autres modèles sont répertoriés dans Fetter (1993) et dans Spitz et Moreno (1996).

Pour les sols granulaires, $\theta = n$ pour $\psi > 0$, alors que pour les sols fins, ceci est vrai pour $\psi > \psi_a$. Donc, pour $\psi > \psi_a$, $K = K_{\text{saturée}}$. Par contre, pour $\psi < \psi_a$, $K=K(\psi)$, $\theta=\theta(\psi)$ et $K=K(\theta)$ (Freeze et Cherry, 1979). Selon les courbes caractéristiques présentées à la figure 2.4, la conductivité hydraulique augmente avec une augmentation de la teneur en eau volumétrique. Ainsi la conductivité hydraulique de la zone non saturée est plus faible que celle de la zone saturée. Ceci est compréhensible puisque, au contraire de la zone saturée (à l'exception des pores en cul-de-sac), seulement une fraction des pores contribue à l'écoulement dans la zone non saturée.

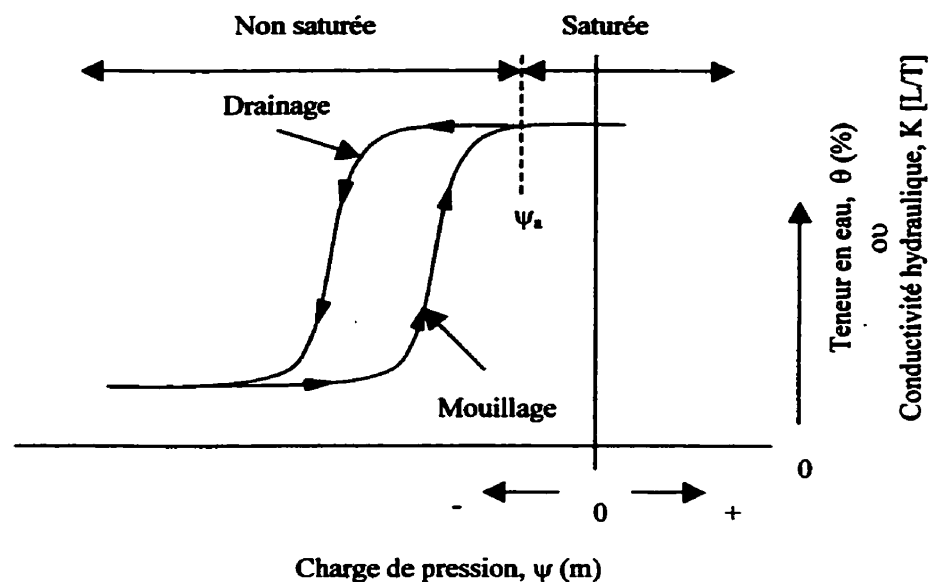


Figure 2.4 Courbes caractéristiques $\theta - \psi$ et $K - \psi$ (tirée de Freeze et Cherry, 1979)

Pour un milieu poreux non saturé isotrope et un gradient hydraulique constant, la loi d'écoulement de Buckingham (équivalente à la loi de Darcy en milieu non saturé) peut être exprimée de la manière suivante :

$$\mathbf{q} = -\mathbf{K}(\psi) \cdot \nabla h = -\mathbf{K}(\psi) \cdot \mathbf{I} \quad (2.3)$$

Toutefois, en réalité, le gradient hydraulique ne peut être gardé constant lors d'une augmentation de θ , sauf dans le cas d'un écoulement purement gravitationnel (Freeze et Cherry, 1979). Ceci est dû au fait que ψ et θ étant interdépendants, h et θ le sont aussi.

Lorsque l'équation (2.3) est combinée à l'équation de conservation, il est possible d'obtenir, comme pour le cas saturé, une équation différentielle partielle décrivant l'écoulement en milieu poreux non saturé. Cette équation, appelée *équation généralisée de Richards*, est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[K(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \right] = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (2.4)$$

2.3.2.4 Transport de solutés en milieu poreux

Lors du transport miscible en milieu poreux, l'eau est le vecteur du déplacement des contaminants. Si la vitesse d'écoulement de l'eau interstitielle est grande, le transport des contaminants sera convectif-dispersif, c'est-à-dire qu'il sera déterminé par la vitesse d'écoulement de l'eau, par les variations de vitesse au niveau des pores et par la géométrie du milieu poreux. Dans le cas où la vitesse d'écoulement est faible, le transport est dit convectif-diffusif, c'est-à-dire qu'il sera déterminé par les gradients de concentration des solutés.

a) Transport de masse convectif-dispersif

L'équation de transport convectif-dispersif est obtenue en combinant l'équation de continuité avec les flux de matière causés par la convection et la dispersion d'un soluté ainsi que par ses réactions avec le milieu. Le détail de la dérivation de cette équation est présenté dans la plupart des livres sur l'écoulement en milieu poreux (ex. Bear, 1972; Freeze et Cherry, 1979; Fetter, 1993) Pour un écoulement unidimensionnel non saturé, cette équation prend la forme suivante (Vauclin, 1993) :

$$\frac{\partial(\theta C_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta D_i(\theta, q) \frac{\partial C_i}{\partial z} \right\} - \frac{\partial(q C_i)}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \phi_{i,j}(C_i, S_i) \quad (2.5)$$

(1) (2) (3) (4) (5)

où C_i = concentration aqueuse du contaminant i [M/L³]

S_i = concentration adsorbée du contaminant i [M/M]

ρ = masse volumique du milieu poreux [M/L³]

θ = teneur en eau volumétrique (= n en milieu saturé) [V/V]

D_i = coefficient de dispersion hydrodynamique = $\alpha \cdot |v| + D_d$ [L^2/T]

α = dispersivité [L]

v = vitesse darcienne = q/θ [L/T]

D_d = coefficient de diffusion moléculaire [L^2/T]

q = flux darcienn [L/T]

ϕ = réaction chimique sauf adsorption et échange ionique

L'équation (2.5) est couramment utilisée pour décrire le transport convectif-dispersif de solutés réactifs et non-réactifs dans les sols. Pour ce faire, elle doit être résolue numériquement ou à l'aide de méthodes analytiques (ex. solution d'Ogata-Banks). Les termes (4) et (3) représentent respectivement le transport de masse dû aux processus de convection et de dispersion hydrodynamique. Les termes (2) et (5) représentent les transferts de solutés entre les phases liquide et solide causés par les réactions chimiques prévalantes. Le terme (5) peut aussi représenter une réaction de complexation aqueuse ou tout autre réaction se déroulant dans la phase aqueuse exclusivement (voir réactions homogènes, figure 2.7). Ces deux termes ne sont pas considérés lorsque le transport est non-réactif. Le transport de masse décrit par l'équation (2.5) est valide pour deux conditions principales:

- 1- Le milieu poreux est homogène et isotrope;
- 2- La loi de Darcy est valide.

La figure 2.5 présente les courbes de concentration de solutés réactif et non-réactif pour l'exemple d'une injection continue. Ces courbes de concentrations sont représentatives du transport de solutés pour les conditions de validité mentionnées ci-dessus. Ainsi, la convection produit un front de soluté se déplaçant dans la colonne à la vitesse moyenne des particules d'eau pour un soluté non-réactif (traceur). En ce qui concerne les solutés réactifs, tels les métaux lourds, leur vitesse de déplacement est inférieure à la vitesse moyenne des particules d'eau puisqu'ils interagissent avec la phase solide. Ainsi les solutés réactifs sont *retardés* par rapport aux solutés non-réactifs et aux particules d'eau.

Notons aussi que les courbes de concentration pour les deux types de soluté sont étalées et n'ont pas l'allure du front abrupte correspondant au processus de convection seul. Cet étalement est dû à la dispersion hydrodynamique du soluté. Ainsi, une portion de la masse de soluté avance plus rapidement que la vitesse moyenne de l'eau et une autre plus lentement. La dispersion hydrodynamique est causée par (Therrien, 1995) :

- 1- Des variations de vitesse à l'échelle microscopique, soit au niveau des pores. Ainsi, un profil de vitesse typique dans un pore présente une vitesse maximale au centre du pore et une vitesse minimale près de ses parois.
- 2- Des variations de vitesse à l'échelle microscopique entre des pores de tailles différentes.
- 3- Des variations de vitesse à l'échelle macroscopique entre des zones de conductivité hydraulique différentes.
- 4- La tortuosité du réseau poreux.
- 5- La diffusion moléculaire du soluté.

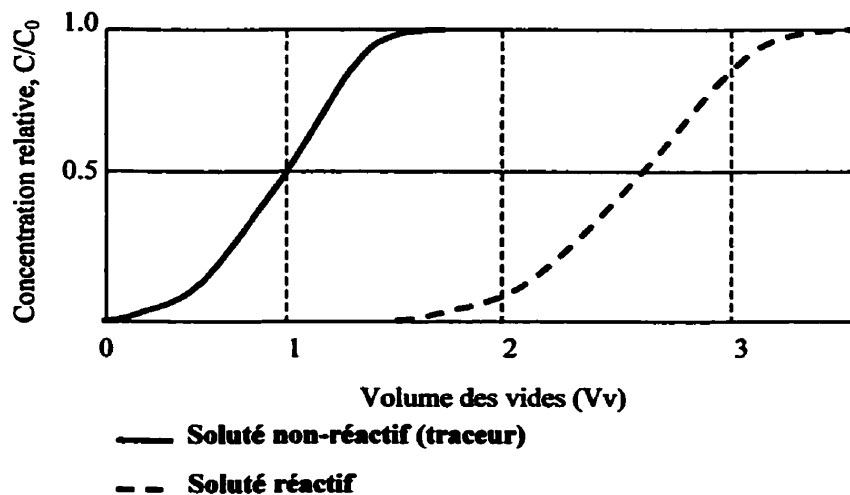


Figure 2.5 Courbes de concentrations de solutés pour une injection continue

Pour un soluté non-réactif, le temps de percée du domaine d'écoulement (ex. sortie d'une colonne de laboratoire) est le temps équivalent à l'arrivée du front de soluté, soit $t_{\text{percée}} = L/v$, où L est la longueur du domaine d'écoulement dans le sens du déplacement de l'eau. Ce temps peut aussi être exprimé de manière adimensionnelle par changement de variable. Ce temps relatif (t_R) se définit comme suit, $t_R = (v \cdot t)/L$. En milieu saturé, t_R peut être divisé par la porosité (n) du milieu poreux, ce qui permet d'obtenir une mesure de l'écoulement en termes du nombre de volumes des vides (V_v) cumulés à la sortie du domaine d'écoulement. En milieu non saturé, t_R est divisé par la teneur en eau (θ) du milieu poreux, ce qui donne une mesure du nombre de volumes des vides effectifs (V_{ve}) cumulés. Le volume de vides effectif est défini comme étant la proportion du volume des vides conduisant la phase aqueuse en milieu non saturé. Le temps de percée d'un soluté non réactif se produit lors du remplacement d'un V_v ou V_{ve} par la solution infiltrante. Par ailleurs, le temps de percée d'un soluté réactif sera supérieur à 1 V_v ou V_{ve} puisque sa vitesse de déplacement est inférieure à celle de l'eau. Pour une injection continue, le temps de percée correspond à une concentration relative (C/C_0) de 0.5, puisque la distribution des particules de soluté, à un point x du domaine d'écoulement et au temps t , obéit à une distribution normale symétrique autour de la moyenne (front convectif) à $x = vt$. Cette observation est valide pour des nombres de Peclet supérieurs à 10 (Fetter, 1993). Le nombre de Peclet (Pe) décrit le rapport du transport par convection au taux de transport par diffusion moléculaire par la relation suivante : $Pe = v \cdot L/D_d$ (Fetter, 1993).

b) Transport de masse diffusif

Lorsque la conductivité hydraulique du sol est faible, par exemple dans un massif argileux, l'écoulement de l'eau est très lent et le transport convectif n'est plus dominant. Le transport est alors dit diffusif, c'est-à-dire que le déplacement des particules de soluté est engendré par les gradients de concentration, des régions de concentration élevée vers les régions de plus faible concentration. Ainsi, la diffusion moléculaire produit un étalement du soluté dans le milieu poreux et entraîne une diminution de la concentration moyenne du soluté en fonction du temps. Ce déplacement des solutés est très lent et peut s'effectuer en l'absence de gradient hydraulique.

Le flux de masse de soluté d'une région à une autre est proportionnel au gradient de concentration, cette relation étant exprimée par l'équation unidimensionnelle suivante pour un milieu poreux non-saturé (Yong et coll., 1992 ; Fetter, 1993) :

$$J = -\theta D^* \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (2.6)$$

où J = flux de masse de soluté [$M/L^2/T$]

D^* = coefficient effectif de diffusion moléculaire [L^2/T]

θ = teneur en eau (L^3/L^3)

C = concentration du soluté [M/L^3]

dC/dx = gradient de concentration [$M/L^3/L$]

En combinant, l'équation (2.6) à l'équation de la conservation de la masse (équation de continuité), l'équation du transport diffusif est obtenue. Cette équation est la suivante pour une diffusion unidimensionnelle dans un milieu poreux non-saturé (Yong et coll., 1992 ; Fetter, 1993) :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\theta D^* \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (2.7)$$

Les équations (2.6) et (2.7) peuvent être exprimées pour la diffusion d'un soluté en milieu poreux saturé, où $\theta = n$, et sont alors appelées respectivement première et seconde lois de Fick.

Notons que le coefficient effectif de diffusion moléculaire, D^* , est relié au coefficient de diffusion moléculaire, D_d , par la tortuosité du milieu poreux, τ , soit :

$$D^* = \tau D_d \quad (2.8)$$

Cette relation tient compte du fait que dans un milieu poreux, le chemin parcouru par les particules de soluté, diffusant d'une région à une autre, parcourent une distance plus importante que si elles diffusaient simplement dans une matrice aqueuse. Ainsi, puisqu'elle doit contourner les grains de sol, la distance réelle parcourue par une particule de soluté entre deux points d'un

milieu poreux, L_e , est plus importante que la longueur de la droite séparant ces points, L . Donc, si $\tau = L/L_e$, $0 < \tau < 1$ et $D^* < D_d$.

c) Diffusion moléculaire et dispersion mécanique

Tel que présenté dans l'équation (2.5), le transport par dispersion hydrodynamique regroupe les processus de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire. Néanmoins, pour beaucoup de cas d'écoulement dans les sols granulaires, l'apport de la diffusion moléculaire peut être négligé à cause de l'importance que revêt la dispersion mécanique, cette dernière étant fonction des gradients hydrauliques. Il a été démontré par expérimentation que la diffusion moléculaire ne domine le transport de soluté que pour de très faibles écoulements, c'est-à-dire pour des $Pe < 0.02$ (Fetter, 1993).

Il est possible de connaître l'importance relative de chacun des deux processus (diffusion et dispersion) dans le transport de soluté grâce à la relation expérimentale entre le rapport D_L/D_d (c.-à-d. rapport entre la dispersion hydrodynamique longitudinale et la diffusion moléculaire) et le nombre de Peclet. Cette relation, présentée à la figure 2.6a, montre que dans la direction de l'écoulement (*direction longitudinale*), la diffusion moléculaire domine le transport pour un $Pe < 0.02$. Le transport est dominé par les processus convectif et dispersif pour un $Pe > 6$. De plus, pour $0.4 < Pe < 6$, la diffusion et la dispersion mécanique participent également à la dispersion hydrodynamique du soluté. Les rapports entre diffusion et dispersion mécanique sont différents lorsque la dispersion hydrodynamique dans la direction normale (*direction transversale*) à l'écoulement est considérée, c'est-à-dire $D_T/D_d = f(Pe)$. La figure 2.6b montre que dans cette direction la diffusion moléculaire domine le transport de soluté pour des vitesses d'écoulement cent (100) fois plus importantes que dans la direction longitudinale. Ainsi, la diffusion moléculaire exerce un contrôle plus important sur la dispersion transversale du soluté que sur sa dispersion longitudinale. Cette distinction entre dispersion longitudinale et transversale est importante lorsque, comme il sera discuté plus loin, le transport de soluté est considéré comme s'effectuant dans un domaine d'écoulement composé de phases aqueuses mobile et immobile et que le transfert entre ces deux phases est principalement diffusif et perpendiculaire à la direction de l'écoulement.

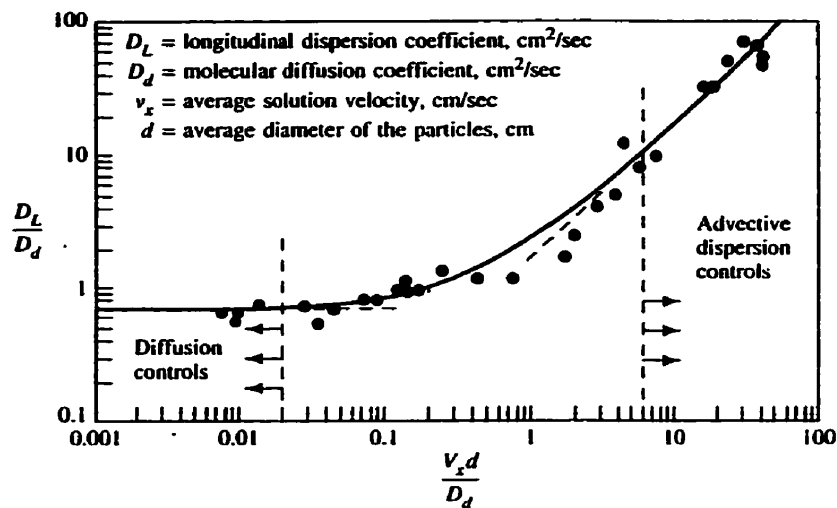


Figure 2.6a Rapport des coefficients de dispersion longitudinal versus Pe (tirée de Fetter, 1993)

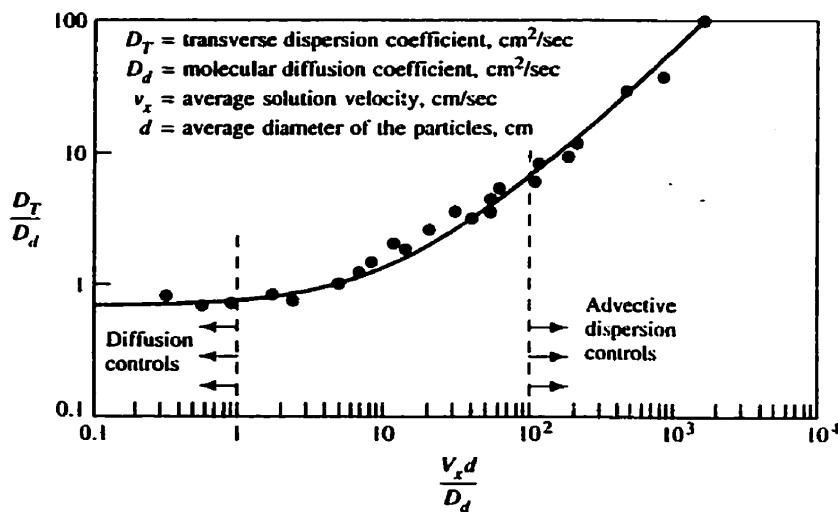


Figure 2.6b Rapport des coefficients de dispersion transversal versus Pe (tirée de Fetter, 1993)

2.3.2.5 Réactions chimiques et transport : Équilibre et cinétique

Lors du transport de solutés réactifs, ces derniers peuvent interagir chimiquement avec les constituants de la phase solide. Les réactions possibles ont été présentées précédemment et il sera question dans la présente section de leur classification par rapport au transport des solutés. Une telle classification a été proposée par Rubin (1983)³ et est présentée à la figure 2.7. Les réactions chimiques sont d'abord classées en deux groupes principaux, soit 1) les réactions *instantanées et réversibles* et 2) les réactions *dépendantes du temps et/ou irréversibles*. Les réactions du premier groupe sont suffisamment rapides pour ne pas être influencées par la vitesse d'écoulement de l'eau et par d'autres réactions chimiques modifiant la concentration du soluté (Fetter, 1993). Ainsi, l'équilibre chimique est considéré comme étant localement atteint pour ces réactions.

D'autre part, les réactions du second groupe ne peuvent localement atteindre l'équilibre chimique puisque leur cinétique est lente en relation avec la vitesse d'écoulement de l'eau. Alors que les réactions du premier groupe sont réversibles et causent un *retard* des solutés réactifs, les réactions du second groupe provoquent une *atténuation* des solutés lorsqu'elles sont irréversibles. Finalement, notons que dans la figure 2.7, les réactions de surface incluent toute adsorption et échange ionique, alors que les réactions classiques comprennent par exemple des réactions telles la précipitation et la dissolution (Fetter, 1993).

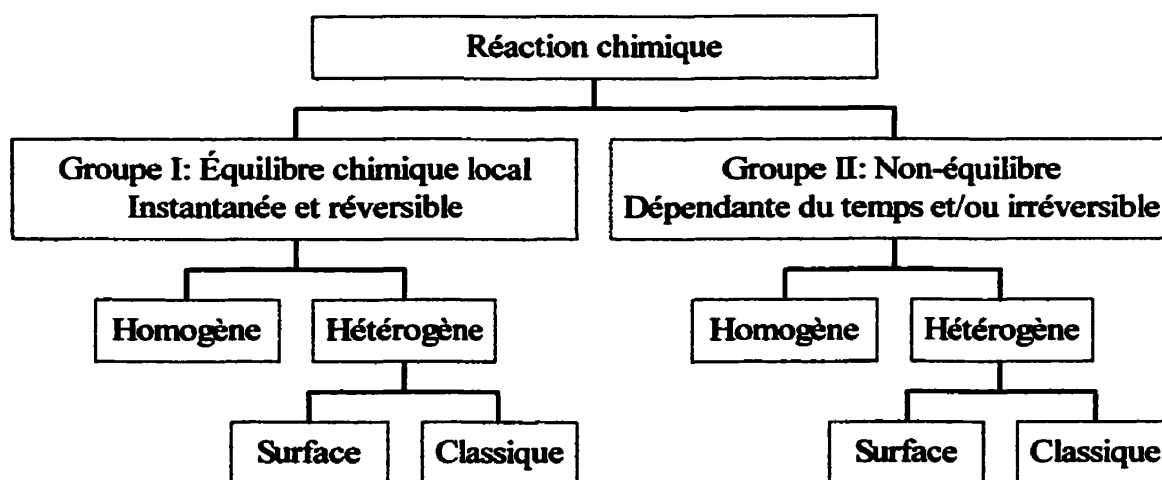


Figure 2.7 Classification des réactions chimiques possibles lors du transport de solutés

³ Cité dans Fetter (1993)

a) Transport de solutés pour des réactions chimiques du groupe II

Tel que mentionné précédemment, le transport de solutés présenté jusqu'ici est valide pour des conditions d'écoulement homogène et de réactions chimiques instantanées et à l'équilibre (groupe I). Toutefois, le transport de solutés peut ne pas être adéquatement décrit par les équations classiques du transport convectif-dispersif (Vogeler, Scotter, Green et Clothier, 1997). Ceci peut être le cas lorsque les réactions chimiques ne sont pas instantanées, donc influencées par la cinétique, ou que l'écoulement est hétérogène (ex. écoulement préférentiel). Ce dernier cas sera traité plus en détail lorsqu'il sera question de l'influence de la structure du sol sur l'écoulement et le transport de solutés. Dans la présente section, seules les réactions chimiques ne pouvant atteindre l'équilibre seront considérées.

Fetter (1993) présente différents modèles de transport de solutés tenant compte de la cinétique de sorption et permettant ainsi de rendre compte de réactions chimiques n'étant pas à l'équilibre. Outre la cinétique des réactions, ces modèles permettent de rendre compte de la réversibilité ou de l'irréversibilité des réactions ainsi que de leur linéarité ou non-linéarité.

Nous retiendrons en particulier le modèle selon lequel la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert diffusif du soluté ("diffusion-controlled rate law") entre une fraction mobile de la phase aqueuse et une fraction immobile. Ce modèle est aussi appelé *mobile-immobile* (MIM). La fraction mobile participe au transport par convection des solutés alors que la fraction immobile agit comme zone de transition vers les sites de sorption. Le transport entre les fractions mobile et immobile est diffusif. La fraction immobile de la phase aqueuse forme de minces films sur les particules solides et occupe les pores en cul-de-sac ainsi que les pores non-saturés de faibles dimensions (Coats et Smith, 1964). Dans les pores saturés, la fraction mobile occupe le centre des pores. Les réactions chimiques entre les solutés et la phase solide sont donc contrôlées par le flux diffusif à travers la fraction immobile. Par contre, une fois les sites de sorption atteints, les réactions chimiques peuvent être instantanées ou non. De plus, ce modèle permet aussi de rendre compte d'un contact partiel des solutés dans la fraction mobile avec la phase solide. Ce modèle est d'intérêt particulier dans la présente étude puisque, comme il en sera question ultérieurement, la présence de NAPL résiduel peut influencer notamment sur la diffusion à travers la fraction aqueuse immobile. Les équations décrivant ce modèle sont les suivantes (Coats

and Smith, 1964, van Genuchten et Wierenga, 1976; Fetter, 1993) :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - f \rho \frac{\partial C_m^*}{\partial t} - \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} - (1-f) \rho \frac{\partial C_{im}^*}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$(1-f) \rho \frac{\partial C_{im}^*}{\partial t} = \lambda (C_m - C_{im}) - \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \quad (2.10)$$

où θ_m = teneur en eau (porosité en conditions saturées) correspondant à la fraction mobile

θ_{im} = teneur en eau (porosité en conditions saturées) correspondant à la fraction immobile

D_m = coefficient de dispersion hydrodynamique dans la fraction mobile

C_m = concentration de soluté dans la fraction mobile

C_{im} = concentration de soluté dans la fraction immobile

C_m^* = concentration adsorbée en contact avec la fraction mobile

C_{im}^* = concentration adsorbée en contact avec la fraction immobile

v_m = vitesse d'écoulement de l'eau dans la fraction mobile

ρ = masse volumique du milieu poreux

f = fraction des surfaces solides en contact avec la fraction mobile

λ = coefficient de transfert de masse

La fraction immobile est fonction de la vitesse d'écoulement aqueux, de la taille des agrégats, de la taille des pores et de la porométrie (Fetter, 1993). Le modèle MIM a été appliqué avec succès à des sols agglomérés dans lesquels il peut y avoir écoulement préférentiel rapide dans les pores inter-agrégats (macropores) ainsi qu'un écoulement matriciel plus lent dans les pores intra-agrégats (micropores). Cette dernière question sera discutée à la section 2.5.3.

2.4 Structure du sol

La figure 2.1 présente l'étude de la structure du sol comme le second champ d'intérêt pour le développement d'une base de connaissances permettant de conceptualiser l'influence de NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds dans les sols. Ainsi dans la présente étude, l'utilité d'une définition de la structure du sol ne réside pas tant dans la compréhension de la structure elle-même mais plutôt afin de mieux comprendre sa fonction lors des écoulements aqueux et

polyphasique ainsi que lors du transport de solutés.

2.4.1 Définition de la structure du sol

La structure d'un sol peut être définie par la taille, la forme et l'arrangement des particules solides et des pores (Brewer, 1976). Plus précisément, la structure d'un sol est un ensemble de propriétés regroupant la distribution de la taille des particules primaires et des agrégats, la porosité et la distribution de la taille des pores ainsi que les interactions spécifiques entre les particules (Yong et Warkentin, 1975). La structure d'un sol est le résultat d'un ensemble complexe d'interactions bio-physico-chimiques et qui est variable d'un sol à l'autre ainsi qu'au sein d'un même sol (Letey, 1991). En ce qui concerne sa fonctionnalité, la structure du sol peut être considérée comme étant la propriété responsable de la réponse physique du sol aux forces et flux internes et externes (Yong et Warkentin, 1975).

Étant donné la grande variabilité dans la géométrie des particules (taille, forme et orientation) et dans leur arrangement, la structure d'un sol est donc une propriété extrêmement difficile à définir en termes géométriques exacts (Hillel, 1982). De plus, la structure d'un sol n'est pas une propriété constante. Elle est généralement très sensible aux variations des conditions physico-chimiques du sol. Ainsi, la structure d'un sol est considérée comme un concept qualitatif plutôt que comme un paramètre quantifiable (Hillel, 1982 ; Letey, 1991). Néanmoins, il est reconnu qu'elle joue un rôle primordial puisqu'elle détermine la porosité du sol, la géométrie des pores et leur distribution (porométrie) ainsi que la rétention et la transmission des fluides au sein du sol (Hillel, 1982). Ce sont ces fonctions de la structure du sol qui sont d'intérêt particulier dans la présente étude.

La structure d'un sol peut appartenir à trois grandes catégories : 1) "single grained", 2) massive et 3) agglomérée (Hillel, 1980, 1982). Un sol "single grained" a une structure complètement détachée ("loose") alors qu'un sol massif a une structure dense et cohésive. Le premier type de structure est typique des sols granulaires alors que le second est plutôt typique de massifs argileux. Les sols agglomérés, quant à eux, sont peut-être les sols les plus communs et ont une structure constituée d'agglomérations semi-stables de particules appelées agrégats, unités structurales ou *peds*.

2.4.1.1 Sols granulaires

L'arrangement structural des particules d'un sol granulaire dépend de leur granulométrie, de leur forme ainsi que de la manière dont elles ont été mises en place. Il existe deux cas extrêmes d'arrangement des particules, soit les systèmes monodispersé et polydispersé (Hillel, 1980). Dans le système monodispersé, les particules ont toutes les mêmes tailles et formes et sont disposées selon une structure *ouverte* de masse volumique minimale. Le système polydispersé est constitué d'un arrangement structural dans lequel des particules de tailles inférieures remplissent progressivement les pores entre les particules de tailles supérieures, produisant ainsi une masse volumique maximale.

Pour un système monodispersé, outre l'arrangement structural ouvert mentionné plus haut, il existe d'autres arrangement structuraux hypothétiques qui permettent de définir des limites théoriques de masse volumique et de porosité pouvant être obtenues dans les sols granulaires (Yong et Warkentin, 1975 ; Hillel, 1980). À partir de la géométrie de ces arrangements, il est possible de calculer leur masse volumique et leur porosité. Ainsi, les valeurs limites de porosité et de masse volumique obtenues sont les suivantes : $25.95\% < n < 47.64\%$ et $1.39 \text{ g/cm}^3 < \rho < 1.97 \text{ g/cm}^3$ (Hillel, 1980). Notons que ces valeurs théoriques de masse volumique ne tiennent compte que de la géométrie de l'arrangement des particules, alors qu'en réalité la masse volumique est aussi fonction de la nature minéralogique des particules. Les systèmes polydispersés sont plus complexes à caractériser, mais pour une granulométrie donnée il existe un arrangement optimal des particules, ce qui peut produire des valeurs de porosité inférieures à 20% (Hillel, 1980). Les sols granulaires naturels ont des valeurs de porosité se retrouvant à l'intérieur de limites théoriques des systèmes mono- et polydispersés, soit entre 25% et 50%.

2.4.1.2 Sols agglomérés

L'agglomération des particules primaires en agrégats ou particules secondaires se produit lorsqu'un sol contient une quantité appréciable de matériaux cohésifs et de cimentation, soit des minéraux argileux, de la matière organique naturelle et/ou des minéraux secondaires (ex. carbonates, (hydr)oxydes). La taille de ces agrégats peut varier de l'ordre de quelques millimètres à plusieurs centimètres, dans lequel cas ils seront plutôt un regroupement de microagrégats. Les

particules primaires se regroupent grâce à l'action de différents mécanismes (bio)chimiques d'agglomération, soit (Hillel, 1980) : 1) les ponts cationiques entre les surfaces négatives des particules argileuses, 2) les liens entre les surfaces négatives et les arêtes positives des particules argileuses, 3) les liens entre les polymères organiques et les surfaces et arêtes des particules argileuses (lien hydrogène, échange anionique, pont cationique, attraction de van der Waals), 4) liens chimiques entre les minéraux secondaires amorphes et les sites réactifs des argiles et/ou des polymères organiques. D'autres processus sont aussi responsables de la formation et de la stabilité des agrégats, dont les cycles de gel-dégel et de drainage-imbibition, le ruissellement, l'action racinaire et des animaux fouisseurs ainsi que les pratiques agricoles.

Les agrégats sont le résultat d'un ensemble complexe de processus bio-physico-chimiques et ces processus sont variables tant au niveau temporel que spatial. Ainsi, l'intégrité physico-chimique des agrégats et leur stabilité seront aussi variables. Cette stabilité est donc une mesure de la résistance des agrégats face à des processus perturbateurs (Hillel, 1980). En effet, le comportement de plusieurs sols naturels en réponse aux stress internes et externes est conditionné par une interaction entre les unités structurales et rarement entre les particules primaires (Yong et Warkentin, 1975). La stabilité mesurée est donc fonction du processus auquel sont soumis les agrégats.

La stabilité des agrégats revêt donc une certaine importance dans la présente étude puisqu'elle est intimement liée à l'influence de la structure du sol sur l'écoulement et le transport des solutés. De plus, tel que mentionné par Hillel (1980), l'hydrophobisation des agrégats peut augmenter leur stabilité en diminuant leur vulnérabilité au processus de foisonnement ("water slaking"). L'hydrophobisation des agrégats se produit naturellement par l'adsorption de polymères organiques (ex. substances humiques). Ce recouvrement de matière organique peut ensuite faciliter la mouillabilité des NAPL qui adhéreront ainsi plus facilement aux agrégats et pourront à leur tour contribuer au phénomène d'hydrophobisation.

2.4.2 Caractérisation de la structure du sol

La structure du sol peut être caractérisée de manière qualitative par une description de la morphologie des particules, des agrégats, des pores, de leur arrangement et de leurs interactions.

La quantification de la structure du sol est aussi possible par la détermination de la porométrie du sol. Pour ce faire, une succion est appliquée en incréments croissants à un échantillon de sol et le volume d'eau interstitielle ayant été drainé est mesuré pour chaque incrément de succion. La pression capillaire correspondant au diamètre d'entrée des pores ayant drainés (voir éq. 2.11 à la section 2.6.1), il est ensuite possible d'obtenir le volume de vide correspondant à une taille de pore donnée.

À partir de la porométrie, il est possible d'évaluer les proportions de différentes catégories de pores. Pour ce faire, plusieurs systèmes de classification ont été proposés à la base de la taille des pores ou de la pression capillaire correspondant à leur drainage. La délimitation des différentes classes de pores n'est pas univoque et reste dépendante de la technique expérimentale (Beven et Germann, 1982) ou des processus affectés par la porosité (Luxmoore, 1980). Une classification couramment retrouvée dans la documentation scientifique est celle proposée par Luxmoore (1980) et présentée au tableau 2.3. Ce système sera repris dans cette étude en raison de son utilisation courante dans la documentation scientifique et du fait qu'il distingue une classe intermédiaire de pores, les mésopores, pouvant aussi être actifs dans l'écoulement préférentiel. Notons que la classification selon Luxmoore (1980) repose sur le modèle capillaire du sol qui admet la relation 2.12 entre le diamètre du capillaire et la succion (pression capillaire). Ainsi, la dimension porale considérée par la classification de Luxmoore (1980) est en fait le diamètre d'entrée des pores puisqu'un pore donné ne sera drainé que lorsque la pression capillaire à l'interface fluide-fluide (ex. eau-air) de plus faible rayon sera dépassée.

Tableau 2.3 Classification des pores selon Luxmoore (1980)

Classe de pores	Dimension des pores (μm) (pression capillaire, kPa)
Macropores	> 1 000 (> -0.3 kPa)
Mésopores	10 à 1 000 (-30 à -0.3 kPa)
Micropores	< 10 (< -30 kPa)

2.5 Fonction de la structure dans l'écoulement et le transfert des solutés : Écoulement préférentiel

Les processus hydrodynamiques ont une influence déterminante sur l'écoulement et le transfert de solutés dans les sols. Ainsi, les processus de convection et de dispersion régissent le déplacement des solutés et par le fait même leur contact avec les constituants réactifs du sol. Le retard et l'atténuation des solutés réactifs sont influencés par les caractéristiques du contact sol : solution, notamment par la surface et le temps de contact. De plus, la convection et la dispersion hydrodynamique d'un soluté sont intimement liés à la structure physique du milieu poreux, notamment à la morphologie du réseau des pores. Par exemple, l'écoulement de la phase aqueuse s'effectue plus rapidement par les pores de grandes dimensions. Ainsi, le temps et la surface de contact entre les phases solide et liquide dans ces pores sont diminués. Par ailleurs, l'écoulement dans les pores de faibles dimensions étant plus lent, le temps et la surface de contact sont augmentés. Ainsi, toute altération de la structure peut modifier l'entreposage et la transmission de la phase aqueuse et donc le transfert des solutés (Anderson et Bouma, 1977a,b ; Dunn et Philips, 1991 ; Singh et Kanwar, 1991 ; Azooz, Arshad et Franzluebbers, 1996).

La théorie classique sur l'écoulement permet de rendre compte de l'écoulement observé en milieu structurellement homogène. Elle décrit l'écoulement matriciel à l'aide de paramètres moyens calculés sur un VER, tels la porosité, la conductivité hydraulique, la perméabilité. Toutefois, la théorie classique ne permet pas de rendre compte de l'écoulement préférentiel. Ce dernier se définit, de manière générale, comme un ou des processus de transport accentuant le mouvement de l'eau et des solutés (Li et Ghodrati, 1994 ; Wallach et Steenhuis, 1998).

L'écoulement préférentiel est depuis longtemps reconnu comme étant un phénomène courant dans les sols de surface et semble même être la norme plutôt que l'exception (Anderson et Bouma, 1977a,b ; Bouma, Jongerius, Boersma, Jager et Schoonderbeek, 1977 ; Bouma et Wösten, 1979 ; Beven et Germann, 1982 ; Seyfried et Rao, 1987 ; Wilson et Luxmoore, 1988 ; Jardine, Wilson, Luxmoore et McCarthy, 1989 ; Ghodrati et Jury, 1990 ; Li et Ghodrati, 1994 ; Flury, 1996 ; Wallach et Steenhuis, 1998). Il peut résulter de: 1) un écoulement accentué par les macropores, 2) un écoulement rapide à travers des séquences continues de pores dans des zones matricielles de conductivités hydrauliques supérieures à la valeur moyenne (c.-à-d. mésopores), 3)

la formation d'instabilités du front de déplacement de la phase aqueuse ("fingering"), 4) la présence de discontinuités texturales et 5) l'association des solutés avec un(des) constituant(s) mobile(s) de l'eau interstitielle (ex. complexation, transport colloïdal) (Beven et Germann, 1982 ; Ritsema, Dekker, Hendrickx et Hamminga, 1993 ; Ghodrati et Jury, 1990 ; Li et Ghodrati, 1994). Notons que les deux premiers processus résultent directement d'une hétérogénéité structurelle du sol, alors que le troisième résulte d'une instabilité hydrodynamique induisant une hétérogénéité dans l'écoulement. Les discontinuités texturales (ex. lentilles argileuses) ne seront pas considérées dans le cadre de cette étude alors que les associations chimiques entre solutés et constituants de l'eau interstitielle ont été discutées préalablement (section 2.3).

2.5.1 Écoulement préférentiel et hétérogénéité structurelle du sol : Macro- et mésoporosité

L'écoulement préférentiel est souvent reconnu comme étant le résultat d'une hétérogénéité structurelle du sol. Cette dernière peut être d'origine géologique (ex. érosion du sol, fractures, fentes de retrait, agglomération), chimique (ex. cavités de dissolution), biologique (ex. fentes racinaires, terriers) ou anthropique (ex. labourage). Les zones hétérogènes du sol peuvent présenter une conductivité hydraulique plus élevée que la matrice poreuse et ainsi favoriser un écoulement préférentiel de la phase aqueuse. Tel que mentionné précédemment, ces zones hétérogènes sont des macropores et/ou des mésopores. Notons que dorénavant, lorsqu'il sera question de ces deux classes de pores conjointement, l'appellation "chenaux préférentiels" sera utilisée. Sinon, une distinction sera faite entre un écoulement préférentiel macroporeux ou mésoporeux.

Les principaux facteurs influençant l'écoulement et le transport préférentiels sont la pression matricielle (ψ) et l'intensité du flux d'infiltration (Wilson et Luxmoore, 1988 ; Angulo-Jaramillo, Gaudet, Thony et Vauclin, 1996 ; Reedy, Jardine, Wilson et Selim, 1996 ; Li et Ghodrati, 1997 ; Lin, McInnes, Wilding et Hallmark, 1997), le degré de saturation (Beven et Germann, 1982 ; Seyfried et Rao, 1987), la densité des chenaux préférentiels et leur continuité (Anderson et Bouma, 1977a, b ; Bouma et coll., 1977), la texture du sol (Li et Ghodrati, 1997), la conductivité hydraulique matricielle (Anderson et Bouma, 1977 a, b), ainsi que la présence et la nature des matériaux recouvrant les parois des chenaux préférentiels (ex. film argileux ou

organique) (Stehouwer, Dick et Traina, 1994 ; Chen et coll., 1997). Aussi, l'écoulement de la phase aqueuse dans une séquence de pores dépend de la taille des pores et de leur géométrie (Bouma et coll., 1977 ; Beven et Germann, 1982). Par exemple, l'écoulement préférentiel est influencé par la plus petite ouverture d'une séquence continue de chenaux préférentiels, ce qui est appelé l'effet de constriction (" neck effect ").

2.5.1.1 Pression matricielle, intensité du flux d'infiltration et degré de saturation

La pression matricielle contrôle l'activité des pores dans la transmission de la phase aqueuse. Tel que vu précédemment, la pression matricielle et la dimension des pores sont reliées par l'équation de Young-Laplace (voir éq. (2.11) à la section 2.6.1). Ainsi, plus la pression matricielle est négative, plus petite sera la taille des pores participant à l'écoulement aqueux. Lorsqu'une succion est appliquée à un sol, les macropores ne peuvent transmettre la phase aqueuse (van Genuchten et Wierenga, 1976 ; Anderson et Bouma, 1977a, b). Donc, en conditions non-saturées, l'écoulement préférentiel macroporeux est substantiellement diminué, voire éliminé. L'écoulement est alors matriciel, mais la phase aqueuse peut aussi passer d'une zone matricielle à une autre en franchissant les macropores aux points de constriction où la phase aqueuse est retenue par capillarité (Wang et Narasimhan, 1985). Les mésopores quant à eux peuvent transmettre la phase aqueuse sous tension et peuvent être les promoteurs d'un écoulement préférentiel important même en conditions non-saturées (Beven et Germann, 1982 ; Wilson et Luxmoore, 1988).

Afin d'initier un écoulement préférentiel macroporeux, la pression matricielle doit être nulle ou positive, donc le système doit être à saturation et/ou "*under ponding*". De plus, l'initiation de l'écoulement préférentiel est facilitée par un sol initialement sec, puisqu'un tel sol est souvent hydrophobe et que la conductivité hydraulique des zones matricielles insaturées est très faible (Anderson et Bouma, 1977a, b ; White, Dyson, Gerstl et Yaron, 1986).

Les chenaux préférentiels ont une importante influence sur la conductivité hydraulique saturée, K_{sat} , même s'ils ne contribuent que très peu à la porosité (Beven et Germann, 1982). Même une faible macroporosité peut augmenter l'écoulement dans un sol saturé par plus d'un ordre de grandeur dans les sols de conductivité matricielle faible à modérée (Li et Ghodrati,

1994). De plus, le rapport de l'écoulement préférentiel à l'écoulement matriciel augmente avec l'intensité du flux aqueux. Ainsi, sur le terrain, l'écoulement préférentiel macroporeux est généralement plus important lors d'événements pluvieux intenses alors qu'au laboratoire ceci est observé pour des débits d'infiltration supérieurs à la conductivité hydraulique saturée du sol. Par ailleurs, un flux aqueux intense augmente la dispersion équivalente du soluté car la phase aqueuse est forcée vers d'autres chenaux préférentiels et le temps de résidence près du point d'injection diminue (Moreno et Tsang, 1991 ; Li et Ghodrati, 1994).

2.5.1.2 Densité et continuité des chenaux préférentiels

La densité des chenaux préférentiels influence le captage de la phase aqueuse par ces derniers. Ainsi, un réseau dense permet un captage plus important et une transmission plus rapide de la phase aqueuse et des solutés. La continuité des chenaux préférentiels influence quant à elle la profondeur d'infiltration préférentielle de la phase aqueuse. Plus la continuité du réseau préférentiel est importante, plus la profondeur et la vitesse d'infiltration seront grandes. De plus, il n'est pas nécessaire qu'une séquence de chenaux préférentiels soit continue sur la totalité du domaine d'écoulement pour permettre un écoulement préférentiel important. Ainsi, les mésopores peuvent initier un écoulement préférentiel dans des macropores non-connectés à la surface ou à la sortie du domaine d'écoulement (Wilson et Luxmoore, 1988). La pression positive derrière le front de déplacement de la phase aqueuse peut fournir un apport aqueux suffisant pour initier un écoulement préférentiel à travers ces chenaux préférentiels non connectés aux limites du domaine d'écoulement (" subsurface interaction ") (Beven et Germann, 1982). Aussi, de tels macropores favorisent le captage interne, c'est-à-dire un déplacement rapide de la phase aqueuse en profondeur où un écoulement matriciel est initié (Booltink et Bouma, 1991 ; Ritsema et coll., 1993).

Les chenaux préférentiels peuvent aussi être considérés comme étant le résultat de séquences de mésopores dont la continuité est assurée par des régions macroporeuses plutôt que résultant de macropores distincts (Seyfried et Rao, 1987). Ainsi, lorsque le sol est non-saturé (c.-à-d. sous tension), ces régions sont drainées ce qui diminue le degré de continuité des séquences conductrices ainsi que l'écoulement préférentiel et modifie la géométrie du réseau poreux participant à l'écoulement (réseau poreux effectif).

2.5.1.3 Contournement (“ *bypassing* ”)

Lors d'un écoulement préférentiel, le déplacement des solutés dans le sol est augmenté puisque leur entrée dans les régions matricielles est diminuée (Sollins et Radulovich, 1988). Ce même phénomène diminue aussi le taux de (re)largage des solutés initialement contenus dans les zones matricielles puisque la phase aqueuse dans ces zones n'est pas déplacée par l'eau d'infiltration qui s'écoule plutôt par les chenaux préférentiels (Sollins et Radulovich, 1988). Un écoulement préférentiel force donc la phase aqueuse à contourner les régions matricielles où le potentiel de réactions chimiques avec les solutés est le plus élevé (Bouma et coll., 1977 ; Edwards, Shipitalo, Owens et Dick, 1993 ; Leith, Reedy, Ramirez et Heymans, 1996). Il est donc important de distinguer les solutés contenus dans la phase aqueuse infiltrante de ceux contenus dans la phase aqueuse résidente, car le contournement causé par l'écoulement préférentiel les affectera de manière différente. D'une part, ce contournement est la cause fondamentale de la percée rapide de solutés, réactifs ou non, contenus dans la phase aqueuse infiltrante (Skopp, Gardner et Tyler, 1981). D'autre part, le contournement diminue la lixiviation totale des solutés résidents lorsque ces derniers sont non-réactifs, mais l'augmente lorsqu'ils sont réactifs (Czapar, Horton et Fawcett, 1992). La raison de ceci est que la migration des solutés non-réactifs résidents résulte aussi en grande partie de l'écoulement matriciel. À l'inverse, l'écoulement matriciel n'affecte pas le déplacement des solutés réactifs résidents puisque ces derniers sont retenus par la phase solide des régions matricielles.

Pour un écoulement interrompu (ex. précipitations), le transport des solutés réactifs se produit principalement pendant les premiers événements d'infiltration. Lors des interruptions, les contaminants diffusent dans les régions matricielles où ils sont retenus et lors des événements suivants ils ne sont plus contactés par les eaux d'infiltration (Edwards et coll., 1993). Ainsi, le rôle des chenaux préférentiels dans le transport de solutés est aussi intimement lié à l'historique d'imbibition-drainage du sol (Baer, Powers, Shea et Stueffer-Powell, 1992 ; Harvey, 1993). Lorsque l'écoulement est sous tension, la phase aqueuse a moins tendance à contourner les régions matricielles, ce qui augmente la rétention des solutés réactifs dans une proportion plus importante du sol (Jardine, Jacobs et Wilson, 1993). Il est à noter aussi que lors d'un écoulement préférentiel, l'importance du contournement par la phase aqueuse infiltrante est directement

proportionnelle à la vitesse d'infiltration. Ainsi, une vitesse importante favorise le contournement alors qu'une diminution de la vitesse d'infiltration augmente le mélange entre la solution d'entrée et la phase aqueuse résidente (White et coll., 1986).

2.5.2 Écoulement préférentiel et instabilité du front de déplacement

L'instabilité du front de déplacement de la phase aqueuse résulte d'une variabilité des forces de gravité, de viscosité et capillaires exercées à l'interface entre le front aqueux (front mouillant) et le milieu dans lequel ce front se propage. Dans un milieu poreux, cette interface est constituée du contact entre le front mouillant, la phase solide et les autres fluides présents (air, NAPL et eau interstitielle). Ainsi, si la distribution du rapport des forces exercées à cette interface peut être représentée par une valeur moyenne sur l'ensemble du domaine d'écoulement considéré, on obtient un déplacement " piston " ou convectif-dispersif. Par contre, dans un milieu poreux physiquement et chimiquement hétérogène, le rapport des forces exercées à l'interface ne sera pas nécessairement constant et des zones d'instabilité pourront émerger. Par exemple, les zones présentant une résistance moins importante à l'écoulement conduiront la phase aqueuse préférentiellement aux zones fortement résistantes à l'écoulement. Les variations de vitesse d'écoulement engendrées ne pourront être décrites par une distribution normale de la vitesse. L'équation de convection-dispersion ne sera plus applicable et un modèle MIM pourra alors être utilisé (Ritsema et Dekker, 1996).

L'instabilité du front de déplacement de la phase aqueuse peut être le résultat d'une stratification du sol, de l'emprisonnement d'un fluide non miscible (ex. air, NAPL) et/ou de propriétés hydrophobes du sol (Ritsema et coll., 1993). Les deux dernières circonstances seront retenues dans la présente étude puisqu'elles peuvent résulter de la présence d'un NAPL résiduel. L'emprisonnement d'un fluide non miscible sera discuté plus en détail lorsqu'il sera question de l'influence d'un NAPL résiduel sur la continuité du réseau poreux et sur l'écoulement aqueux. Dans la présente section, il sera donc question de l'influence des propriétés hydrophobes du sol sur l'écoulement.

Un sol peut acquérir des propriétés hydrophobes (" water repellent soil ") par son association avec des molécules organiques qui recouvrent les surfaces des particules primaires ou

des agrégats (Ritsema et Dekker, 1996). Il a été démontré que la plupart des types de matière organique peuvent procurer au sol des propriétés hydrophobes, particulièrement les macromolécules provenant de la biodégradation de la biomasse (Bisdorn et coll., 1993 ; Dekker et Ritsema, 1994). Il est aussi possible de supposer que les NAPL résiduels, étant non-miscibles à la phase aqueuse, induiront aussi de telles propriétés lorsqu'ils sont le fluide mouillant (voir section 2.6).

Un sol hydrophobe aura tendance à repousser la phase aqueuse, cette dernière étant alors considérée non-mouillante (voir section 2.6). Les propriétés hydrophobes d'un sol sont naturellement induites par l'activité des plantes et la décomposition des tissus végétaux (Ritsema et Dekker, 1996) et ne sont pas uniformément distribuées dans le profil pédologique. Ainsi, les zones hydrophobes sont habituellement confinées aux premiers centimètres sous la couche organique et leur étendue peut aussi varier latéralement. Dans le cas d'une contamination par un NAPL résiduel, il est aussi possible de supposer une telle variabilité des zones hydrophobes, car le NAPL est emprisonné dans le sol en masses isolées (voir section 2.6). Les zones hydrophobes interceptent l'écoulement vertical, forçant la phase aqueuse à se distribuer horizontalement et à se diriger vers les zones hydrophiles à travers lesquelles elle s'infiltrera préférentiellement (Ritsema et coll., 1993 ; Ritsema et Dekker, 1996). Ce processus est présenté schématiquement à la figure 2.8. Les zones hydrophiles peuvent être des régions du sol sans accumulation de matière organique et/ou des chenaux préférentiels.

L'hydrophobie d'un sol est plus élevée lorsque ce dernier est sec (Shipitalo, Edwards, Dick et Owens, 1990 ; Ritsema et Dekker, 1996). Dans ces conditions, la matière organique n'est plus en compétition avec l'eau pour les surfaces solides et peut ainsi les recouvrir de manière plus uniforme. Donc, plus la teneur en eau d'un sol est élevée, plus son degré d'hydrophobie diminue. Par ailleurs, le fait qu'un sol soit sec n'est pas garant de son hydrophobie. Par exemple, un sol hydrophile sec absorbera rapidement la phase aqueuse par des forces capillaires importantes, alors que dans un sol hydrophobe sec, son absorption pourra être extrêmement lente (Ritsema et Dekker, 1996). De plus, l'hystérèse des cycles d'imbibition-drainage pourra aussi accentuer ce phénomène, puisqu'une pression matricielle supérieure est nécessaire pour obtenir une teneur en eau équivalente lors de l'imbibition (Ritsema et Dekker, 1994).

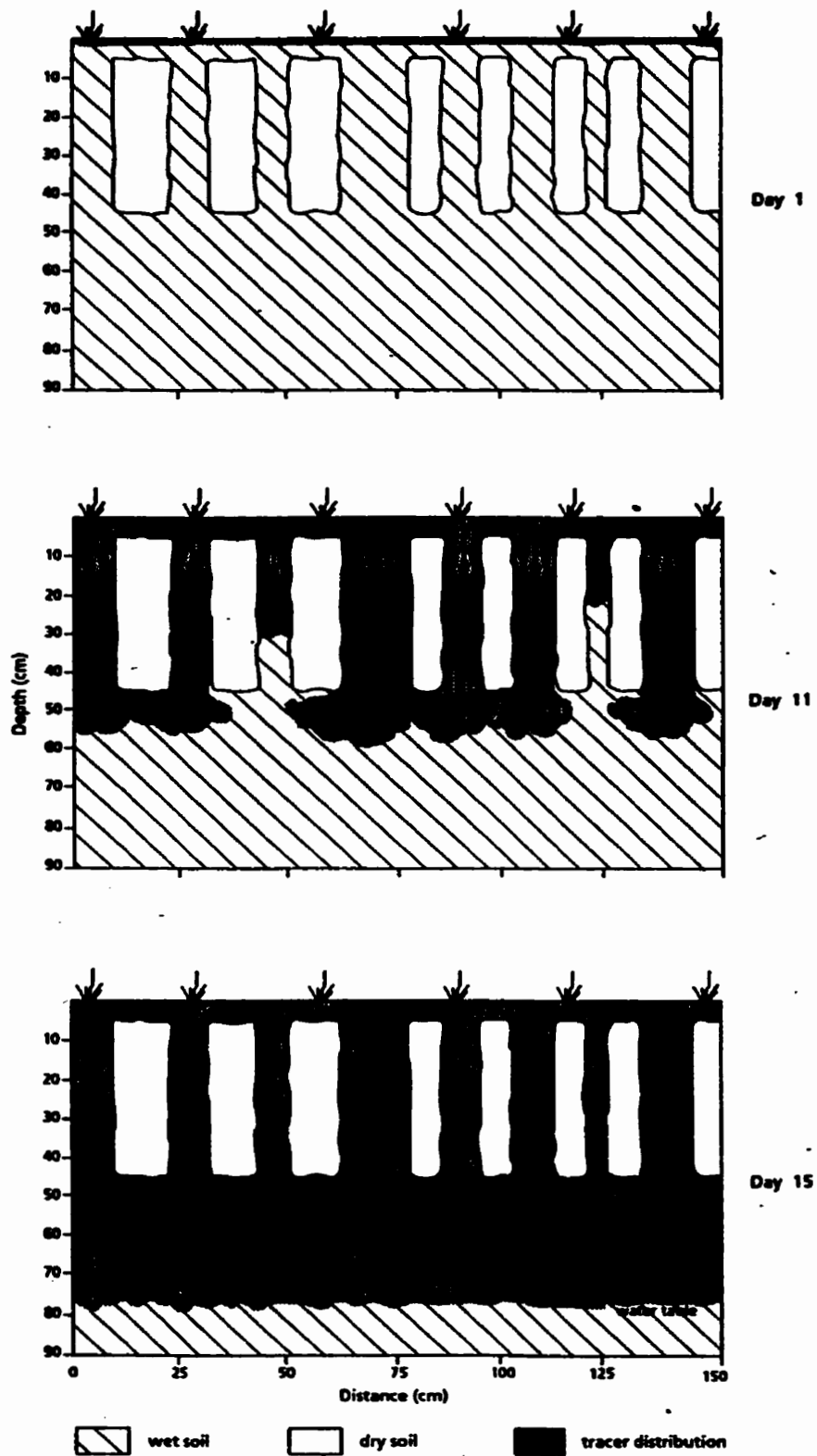


Figure 2.8 Patron d'écoulement dans un sol hydrophobe (tirée de Ritsema et coll., 1993)

L'hydrophobie d'un sol, induite par l'accumulation de matière organique sur les surfaces solides, crée donc des zones d'instabilité entre les régions hydrophobes et hydrophiles. Ceci déforme le front de déplacement de la phase aqueuse puisqu'il est entraîné vers les régions de moindre résistance à l'écoulement (c.-à-d. les régions hydrophiles). La phase aqueuse s'écoule alors par panaches ("fingers") le long de ces zones d'infiltration préférentielle (voir figure 2.8). Ritsema et Dekker (1996) ont observé une vitesse d'écoulement trois fois supérieure à celle d'un écoulement "piston" moyen à travers de telles zones préférentielles. De plus, ces zones d'écoulement préférentiel peuvent persister à travers plusieurs cycles d'imbibition-drainage étant donné la stabilisation de la structure du sol par l'hydrophobisation.

2.5.3 Conceptualisation de l'écoulement et du transport préférentiels

L'écoulement préférentiel peut être décrit par le modèle d'écoulement mobile-immobile (MIM) présenté antérieurement. L'écoulement dans les régions mobile et immobile résulte d'une porosité bimodale et non seulement d'une variabilité dans la vitesse de déplacement de la phase aqueuse. Selon ce concept, le sol est divisé en deux régions hydrodynamiques, l'une mobile (dynamique) et l'autre immobile (stagnante) (van Genuchten et Wierenga, 1976 ; van Genuchten et Dalton, 1986). La première région est caractérisée par des pores de taille importante et ayant une transmissibilité aqueuse élevée (ex. macro- et mésopores). Dans cette région, la phase aqueuse s'écoule rapidement et son temps de résidence est court. La seconde région est caractérisée par des pores de dimensions moins importante (micropores), ayant une transmissibilité aqueuse plus faible. La région immobile comprend aussi la phase aqueuse emprisonnée dans les pores en cul-de-sac et par capillarité (Gaudet, Jégat, Vachaud et Wierenga, 1977). En comparaison avec le mouvement de la phase aqueuse dans les macro- et mésopores, la phase aqueuse contenue dans les micropores est considérée stagnante. Il existe une faible couche matricielle ("matrix layer") entre les régions mobiles et immobiles où s'établissent des gradients hydrauliques et chimiques (Angulo-Jaramillo et coll., 1996 ; Reedy et coll., 1996 ; Chen, Franklin et Johnson, 1997 ; Wallach et Steenhuis, 1998). La circulation de la phase aqueuse et l'échange de solutés entre les deux régions se produit surtout par diffusion à travers la couche matricielle mais aussi par convection lorsque les conditions de saturation ne sont pas les mêmes d'une région à l'autre (Wilson et coll., 1992 ; Reedy et coll., 1996). La figure 2.9 représente de manière

schématique le concept MIM.

Le concept MIM est valide pour des sols dans lesquels existe une différence importante entre les vitesses d'écoulements préférentiel et matriciel, cette différence pouvant, par exemple, être engendrée par une distribution bimodale distincte de la porométrie (Beven et Germann, 1982). Par contre, le concept MIM n'est évidemment pas une description stricte de la réalité et, bien qu'il soit couramment utilisé, il est souvent modifié d'une étude à l'autre. Par exemple, certains modèles accordent une vitesse d'écoulement à la phase aqueuse dans la région immobile et/ou considèrent plus d'une région d'écoulement (ex. Skopp et coll., 1981 ; Wilson et coll., 1992). Aussi, si le concept MIM permet de décrire l'écoulement préférentiel, il ne permet qu'une description simplifiée de la distribution d'un soluté parmi les régions mobile et immobile.

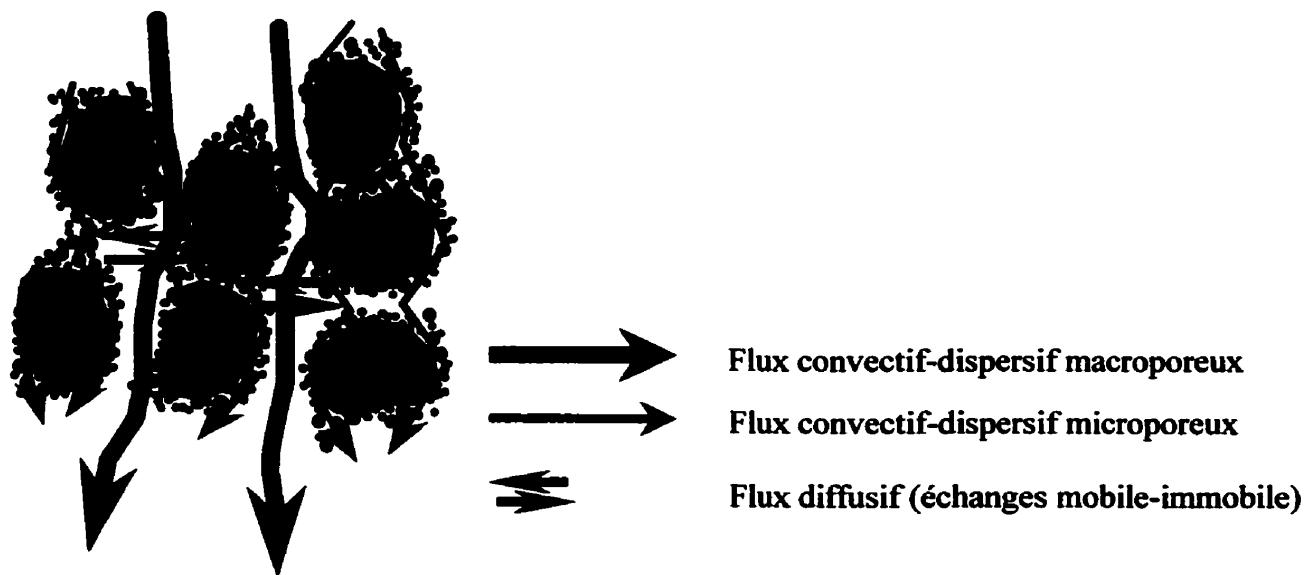


Figure 2.9 Modèle conceptuel d'un milieu poreux MIM

Le concept MIM est décrit par les équations (2.9) et (2.10). Afin d'appliquer ce modèle à l'écoulement préférentiel, quatre composantes principales du système doivent être définies, soit 1) la nature des écoulements matriciel et préférentiel, 2) les caractéristiques spatio-temporelles du réseau de chenaux préférentiels, 3) la nature des interactions entre les régions mobile et immobile et 4) les conditions d'initiation de l'écoulement préférentiel (Beven et Germann, 1982). Notons ici que l'approche du modèle MIM (équations (2.9) et (2.10)) est déterministe et assume un milieu continu dans lequel les deux régions sont uniformément distribuées (Angulo-Jaramillo et

coll., 1996). Par contre, afin d'appliquer le concept de continuum à un milieu structurellement hétérogène, le VER défini sera de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui d'un milieu homogène pour tenir compte d'une variabilité spatiale plus importante (Beven et Germann, 1982).

2.5.3.1 Identification de l'écoulement et du transport préférentiels

Puisque l'écoulement préférentiel affecte le transport des solutés, leurs courbes de percée différent de ceux propres à un écoulement homogène présentés à la figure 2.5. La figure 2.10 compare ces deux types de courbes pour une injection continue de soluté non-réactif (traceur). Les courbes de percée de traceur sont utilisées pour identifier des patrons de continuité dans les chenaux préférentiels mais ne peuvent différencier les rôles propres à chaque type de macro- ou mésopore. Les principales caractéristiques d'une courbe de percée permettant de supposer la présence d'un transport préférentiel du soluté ont été décrites par plusieurs chercheurs (van Genuchten et Wierenga, 1976 ; Anderson et Bouma, 1977a,b ; Bouma et coll., 1977 ; Nkedi-Kizza, Rao, Jessup et Davidson, 1982 ; van Genuchten et Dalton, 1986 ; Seyfried et Rao, 1987 ; Jardine et coll., 1989 ; Moreno et Tsang, 1991 ; Singh et Kanwar, 1991 ; Reedy et coll., 1996). Elles sont définies comme étant:

- la percée rapide du domaine d'écoulement par le soluté (c.-à-d. avant 1 Vv) ;
- l'asymétrie de la courbe de percée ;
- l'étalement de la courbe de percée ;
- diminution de la concentration relative lors d'une interruption de l'écoulement ;
- la présence de plusieurs pics lors d'une injection discontinue (en créneau) (ex. pic préférentiel et pic matriciel).

Notons que plus d'une de ces caractéristiques doivent être réunies afin de pouvoir diagnostiquer un écoulement préférentiel. Par exemple, une diminution de la concentration relative lors d'une interruption de l'écoulement peut aussi être observée pour un transport

matriciel dont les réactions chimiques ne sont pas à l'équilibre.

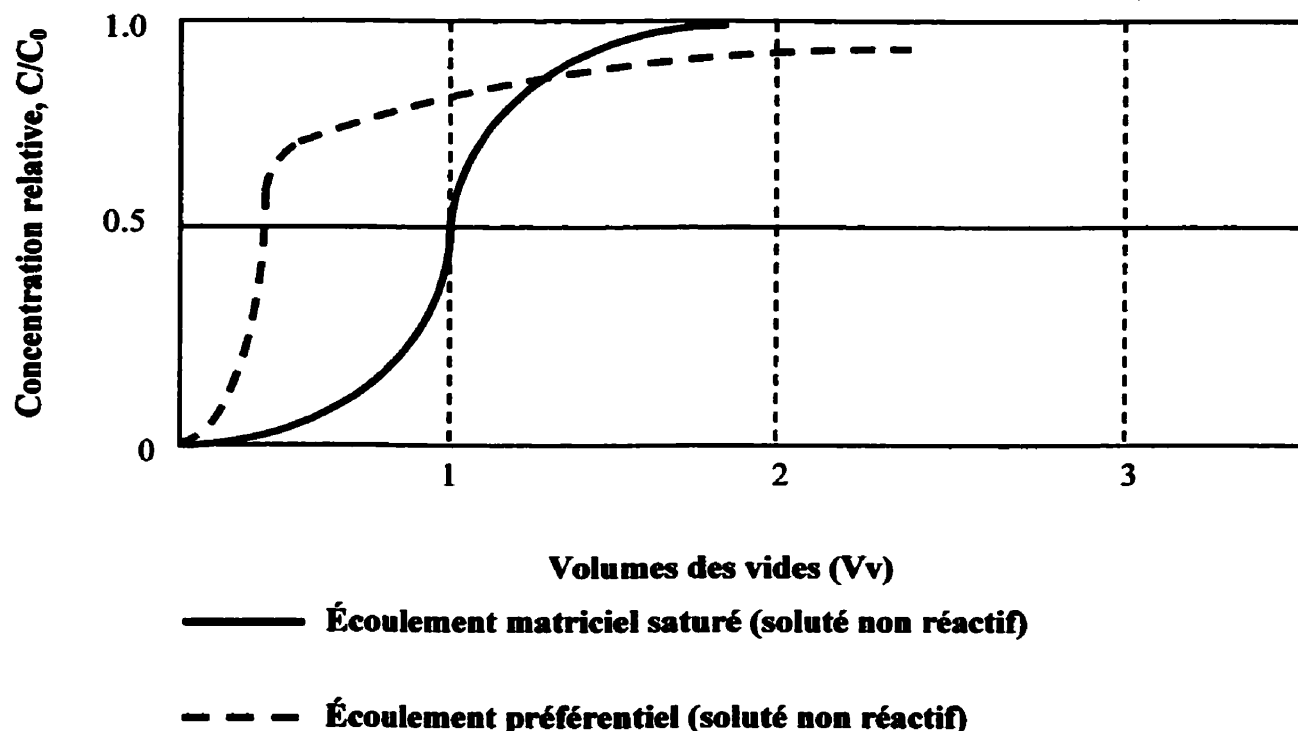


Figure 2.10 Comparaison de courbes de percée matricielle et préférentielle

2.6 Systèmes polyphasiques non miscibles en milieu poreux : Cas des NAPL

Dans cette section, la théorie de l'écoulement polyphasique non miscible ne sera pas exposée dans son ensemble. Les facteurs influençant l'établissement d'une concentration *résiduelle* d'un liquide non-aqueux non miscible (NAPL) seront considérés en particulier. Ainsi, plus d'importance est accordée à la description statique du système polyphasique non miscible qu'à une description dynamique (écoulement des phases).

Dans un système polyphasique non miscible au moins deux phases sont en présence. Par exemple, dans le cas d'un NAPL s'infiltrant dans la zone saturée, les conditions seront biphasiques (eau-NAPL) alors que dans la zone non-saturée, les conditions seront triphasiques (eau-NAPL-air). L'écoulement des phases et leur mise en place dans le sol dépendent de la masse volumique et de la viscosité des fluides, de leur tensions interfaciales ainsi que de la structure du sol. Le tableau 2.4 présente les propriétés physico-chimiques de quelques NAPL communs.

Tableau 2.4 Propriétés physico-chimiques de NAPL communs et de l'eau
(tiré de Hunt, Sitar et Udell, 1988 ; Munson, Young et Okiishi, 1990)

Nom	Masse volumique, ρ (kg/m ³)	Viscosité, μ (Pa·s)	Tension interfaciale, σ (liquide-air) (N/m)
Eau (à 15.6°C)	999	1.12E-3	7.34E-2
LNAPL			
Essence (à 15.6°C)	680	3.1E-4	2.2E-2
Huile SAE 30(à 15.6°C)	912	3.8E-1	3.6E-2
DNAPL			
Tétrachlorure de carbone (à 20°C)	1 590	9.58E-4	2.69E-2
Trichloroéthylène	1 460	5.9E-4	2.9E-2
Tétrachloroéthylène	1 630	8.9E-4	3.1E-2

2.6.1 Tension interfaciale et pression capillaire

La tension interfaciale est l'intensité de l'attraction moléculaire par unité de longueur au niveau de la surface entre deux fluides (Munson et coll., 1990). Elle est donc le travail requis pour créer une nouvelle unité de surface à l'interface entre deux fluides non miscibles (Lefebvre, 1995). Cette tension existe à cause d'un déséquilibre entre les forces internes de cohésion des molécules de chaque fluide. Ces dernières produisent des attractions égales entre les molécules à l'intérieur du fluide. Par contre, les molécules le long de l'interface entre les deux fluides subissent une force de poussée vers l'intérieur du fluide le plus cohésif (ex. gouttelettes de mercure sur une surface lisse). Donc, la différence de pression de part et d'autre de l'interface courbe est exprimée par l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta P = -\frac{2\sigma}{R} \quad (2.11)$$

où ΔP = différence de pression ou pression capillaire [ML/T²L²]

σ = tension interfaciale [ML/T²L]

R = rayon de courbure de l'interface [L].

Un phénomène commun associé à la tension interfaciale des fluides, et qui est à la base de la théorie de la capillarité dans les sols, est la montée d'un liquide dans un tube capillaire. Dans ce cas, l'interface est triple, soit liquide-gaz-solide. Les molécules du liquide subissent une force

d'attraction exercée par la surface solide qui est supérieure à la force de cohésion du liquide. Ainsi, ce dernier est " aspiré " par le tube. Le liquide est alors dit *mouillant*. Si l'attraction des molécules du liquide exercée par la surface solide est inférieure aux forces de cohésion du liquide, ce dernier est dit *non-mouillant*. Donc, afin de minimiser l'énergie du système, une goutte d'eau aura tendance à mouiller une surface minérale préférentiellement à un gaz puisque sa tension interfaciale avec le solide est inférieure à celle du gaz.

La hauteur de montée du liquide dans le tube capillaire, h , est fonction de sa tension interfaciale, σ , son poids spécifique, γ , le rayon du tube, r , et l'angle de contact entre le liquide et la paroi du tube, θ . Ainsi,

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\gamma r} \quad (2.12)$$

Pour une interface liquide-gaz-solide, la relation entre l'angle de contact et les tensions interfaciales entre les différentes phases est décrite par l'équation de Young-Dupré⁴ (voir aussi figure 2.11) :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}} \quad (2.13)$$

où θ = angle de contact entre le fluide mouillant et la surface solide

σ_{SG} = tension interfaciale entre le solide et le gaz

σ_{SL} = tension interfaciale entre le solide et le liquide

σ_{GL} = tension interfaciale entre le gaz et le liquide.

⁴ Par convention, θ est mesuré dans le fluide de plus dense.

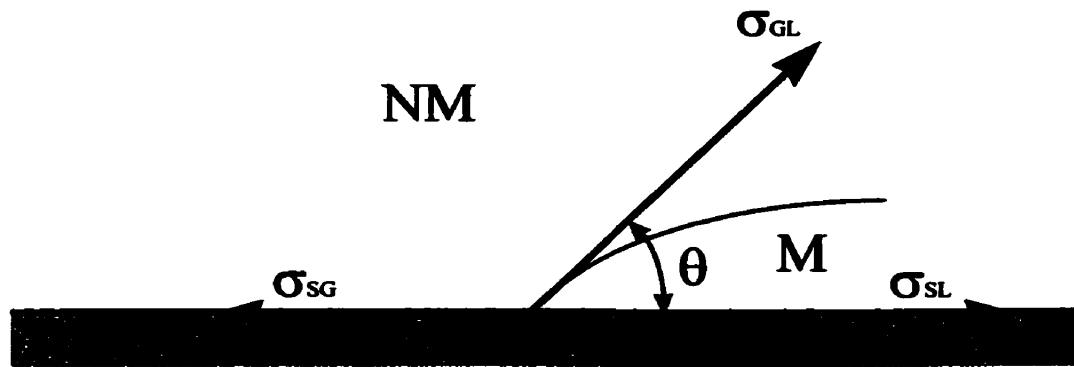


Figure 2.11 Tensions interfaciales entre une surface solide et des fluides mouillant (M) et non-mouillant (NM) (tirée de Fetter, 1993)

Ainsi, pour un fluide mouillant, $\theta < 90^\circ$, alors que pour un fluide non-mouillant, $\theta > 90^\circ$. Lorsque deux fluides sont en compétition pour une surface, le fluide mouillant recouvrira la surface. Dans les systèmes huile-eau qui sont d'intérêt dans cette étude, l'eau a tendance à mouiller préférentiellement la surface. Toutefois, si une surface initialement sèche entre d'abord en contact avec une huile, cette dernière mouillera la surface. Dans les sols et les aquifères, les surfaces solides sont presque toujours mouillées d'eau ("water-wet") et $\theta = 0^\circ$. Ceci est généralement le cas lorsque les minéraux dominants sont des silicates puisque leurs surfaces sont chargées négativement. Par contre, il peut exister des conditions où l'eau est non-mouillante ou partiellement mouillante. Par exemple, tel est le cas si le minéral dominant est la calcite, sa surface étant positivement chargée (Lefebvre, 1995). Aussi, suite au dépôt de composés organiques naturels sur la surface des pores, l'huile peut devenir le fluide mouillant, car les surfaces solides recouvertes de dépôts organiques naturels deviennent hydrophobes (Ritsema et Dekker, 1994). Finalement, lorsque le sol de la zone vadose est très sec et entre d'abord en contact avec un NAPL, les surfaces solides sont alors partiellement mouillées d'huiles. La présence d'eau résiduelle fortement associée aux surfaces solides empêche l'établissement d'un système complètement mouillé d'huile. On a alors un système partiellement mouillé d'huile et d'eau. Les facteurs déterminant la mouillabilité entre l'huile et l'eau sont donc 1) le type de surfaces solides (minéralogie, charge, énergie, rugosité (géométrie), 2) la composition des fluides et 3) la température et la pression (Lefebvre, 1995).

La *mouillabilité* des fluides est donc la tendance relative d'un fluide à s'étendre ou à adhérer à une surface solide en présence d'un autre fluide non miscible (Lefebvre, 1995). Il arrive que la mouillabilité des fluides pour les surfaces minérales soit la même. La mouillabilité est alors dite intermédiaire ou neutre. D'autre part, lorsque le degré ou le type de mouillabilité varie dans le milieu poreux, la mouillabilité est mixte.

Un autre concept introduit précédemment par l'équation (2.11) est celui de *pression capillaire* (p ou P_c), qui est la différence de pression de part et d'autre de l'interface entre un fluide mouillant et un fluide non-mouillant, soit $P_c = P_M - P_{NM}$. Selon l'équation (2.11), la pression capillaire est fonction de la tension interfaciale entre les deux fluides, de la géométrie des pores et de la proportion de chaque liquide. La figure 2.12 est une représentation schématique de cette relation.

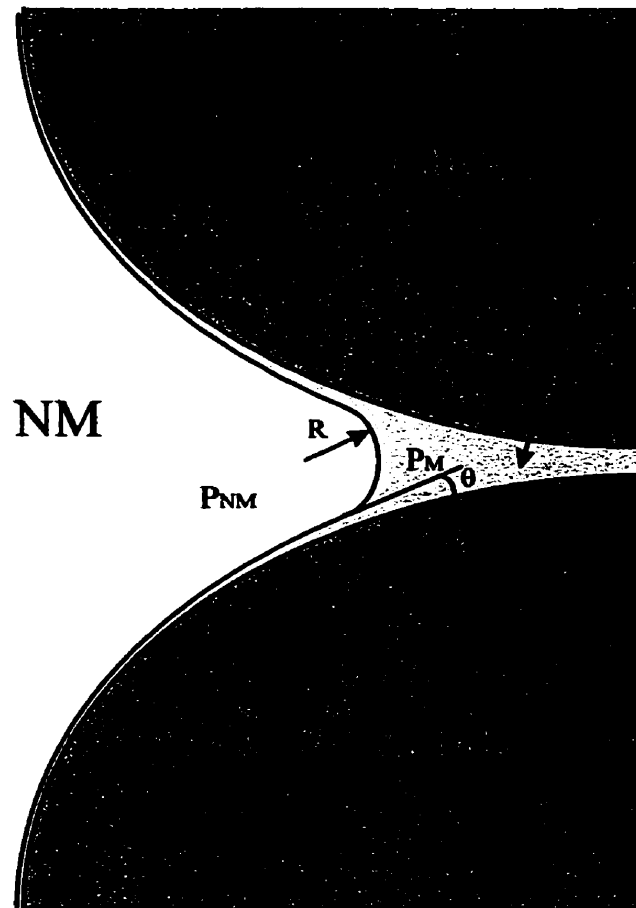


Figure 2.12 Rayon de courbure pour une interface capillaire sphérique (tirée de Fetter, 1993)

Le degré de saturation du milieu poreux en eau ou en huile est relié à la pression capillaire. Ce concept a déjà été évoqué concernant l'écoulement aqueux en conditions non-saturées. En effet, l'écoulement non-saturé est un cas particulier de l'écoulement polyphasique non miscible. La théorie présentée à la section 2.3.2.3 est donc aussi valide pour un système eau-huile et les courbes caractéristiques $\psi - \theta$ sont un cas particulier de courbes Pc-S, où S est le degré de saturation d'un fluide et représente la portion du réseau poreux qu'il occupe. Donc, les degrés de saturation respectifs en eau et en huile sont S_e et S_h . Par exemple, $S_e + S_h = 1$ pour un système biphasique eau-huile. La figure 2.13 présente une courbe Pc-S pour un système eau-huile où l'eau est le fluide mouillant. Lors du drainage, l'eau est déplacée par l'huile suite à une augmentation de la pression capillaire et ce, à partir de la pression de déplacement. Le drainage se poursuit jusqu'à l'atteinte d'une saturation résiduelle en eau à partir de laquelle toute augmentation de la pression capillaire n'induit plus de diminution de S_e . Lors de l'imbibition, l'eau est réintroduite dans le milieu poreux et déplace l'huile présente. Le degré de saturation en eau augmente avec une diminution de la pression capillaire jusqu'à l'atteinte de la saturation résiduelle en huile à une pression capillaire nulle. Comme pour le système eau-air présenté à la section 2.3.2.3, les courbes Pc-S présente une hystérèse entre l'imbibition et le drainage. Les causes de cette hystérèse sont les mêmes que celles mentionnées précédemment (voir section 2.3.2.3). De plus, à l'instar du système eau-air, le système eau-huile présente une saturation résiduelle en eau (S_{re}) et une saturation résiduelle en huile (S_{rh}). L'eau et l'huile résiduelles sont des quantités de fluide immobiles dont la stabilité est indépendante de la pression. Elles sont présentes sous formes de zone de fluide sans continuité hydraulique.

La configuration et la distribution de ces zones de fluide résiduel diffèrent selon la mouillabilité du système. Les processus d'emprisonnement des fluides résiduels sont différents selon que le fluide est mouillant ou non-mouillant. La figure 2.14 présente ces différences. L'emprisonnement des fluides se produit par instabilité capillaire, en contournant des pores contenant le fluide non-mouillant, par instabilité du front de déplacement et par emprisonnement sur les surfaces irrégulières des pores (Lefebvre, 1995). Pour un système où l'eau est le fluide mouillant, l'huile résiduelle forme des globules (appelés *blobs* ou *ganglions*) emprisonnés dans les pores de taille intermédiaire (voir figures 2.14 et 2.16). L'eau occupera les pores les plus fins ainsi que la surface des solides. Par contre, lorsque l'huile est le fluide mouillant, l'huile

résiduelle forme des anneaux pendulaires aux points de contact des grains ainsi qu'un mince film recouvrant la paroi des pores.

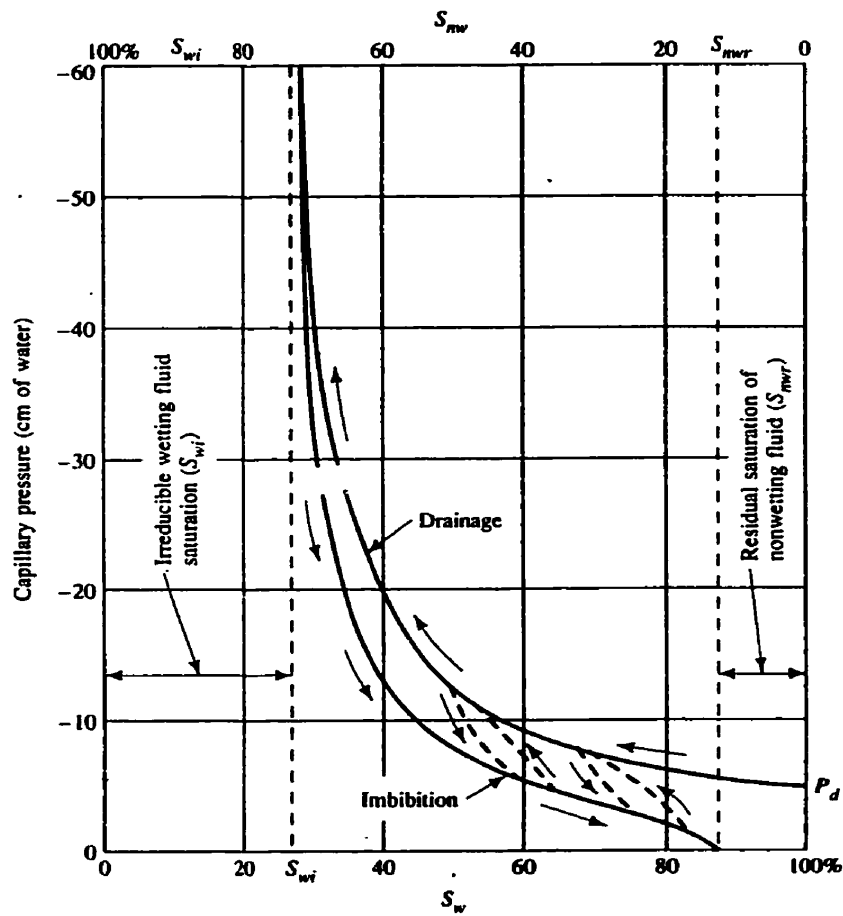


Figure 2.13 Courbe Pc-S pour un système eau-huile (tirée de Fetter (1993))

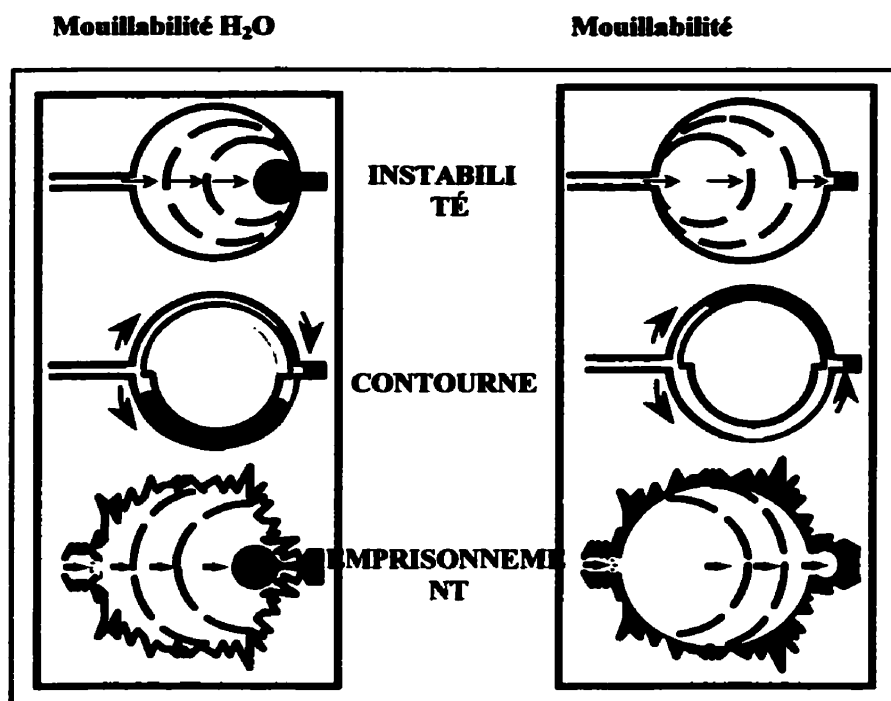


Figure 2.14 Distribution des fluides résiduels selon le type de mouillabilité
(tiré de Lefebvre (1995))

2.6.2 Perméabilité relative et écoulement polyphasique

Lorsque plusieurs phases non miscibles s'écoulent simultanément dans un milieu poreux, la loi de Darcy est toujours utilisée pour décrire l'écoulement des fluides mais avec une perméabilité relative à chaque fluide qui sera inférieure à la perméabilité absolue du milieu (k_a). Distinguons ici la perméabilité d'un milieu poreux (k) de sa conductivité hydraulique (K). La perméabilité est une propriété intrinsèque au milieu poreux. Elle est sa capacité à transmettre un fluide qui le sature complètement (Lefebvre, 1995). D'autre part, la conductivité hydraulique est la constante de proportionnalité reliant le champ physique de la vitesse d'écoulement au gradient du potentiel $\Phi = gh$. Puisque pour un $\text{grad}\Phi$ constant, le champ de vitesse est fonction du diamètre moyen des grains (d), de la viscosité (μ), et du poids spécifique (γ) du fluide. Ainsi, K est une propriété à la fois du milieu poreux et du fluide. Donc,

$$K = \frac{Cd^2\gamma}{\mu} \quad (2.14)$$

où C = constante de proportionnalité.

Le produit Cd^2 étant une propriété exclusive du milieu poreux, il est donc considéré égal à la perméabilité. La constante C est de plus une fonction de la géométrie du réseau poreux, de la granulométrie et de la surface spécifique (Yong et Warkentin, 1975 ; Freeze et Cherry, 1979).

Dans un milieu polyphasique, la perméabilité effective (k_e) est alors la capacité du milieu à transmettre un fluide en même temps qu'un autre. La perméabilité relative (k_r) est le rapport de la perméabilité effective à une perméabilité de base (k_b). Cette dernière peut être la perméabilité absolue du milieu ou la perméabilité effective d'un des fluides à la saturation résiduelle de l'autre. Donc,

$$k_r = \frac{k_e}{k_b} \quad (2.15)$$

La figure 2.15 présente les courbes caractéristiques des perméabilités relatives en fonction du degré de saturation des fluides mouillant et non-mouillant pour un système où l'eau est le fluide mouillant. Selon cette figure, la perméabilité relative à un fluide donné augmente en fonction de son degré de saturation. Ainsi, la perméabilité relative à l'eau (k_{re}) à la saturation résiduelle en huile est inférieure à celle pour $S_e = 1$. De plus, les perméabilités relatives aux deux fluides sont inversement proportionnelles. Notons aussi que k_{re} est substantiellement inférieure à la perméabilité relative à l'huile (k_{rh}). Ceci est dû au fait que dans un système où l'eau est le fluide mouillant, cette dernière occupe les pores les plus fins, ceux-ci ayant une plus faible transmissibilité. Ainsi, chaque fluide développe son propre réseau d'écoulement et les fluides ne s'écoulent pas simultanément par les mêmes pores. Finalement, le débit total, soit la somme des débits relatifs à chaque fluide, est inférieur au débit dû à l'écoulement d'un seul fluide. La somme des perméabilités relatives est aussi inférieure à 1. Une interférence des réseaux d'écoulement des fluides serait la cause de ce phénomène (Lefebvre, 1995).

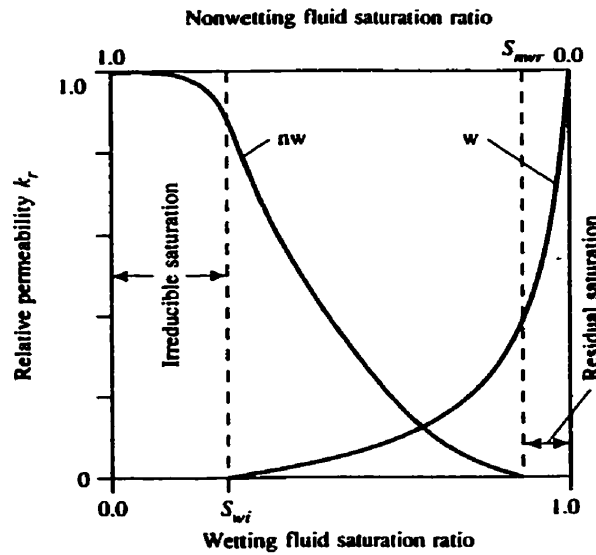


Figure 2.15 Perméabilité relative en fonction de la saturation (tirée de Fetter (1993))

2.6.3 Saturation résiduelle de NAPL

Les notions fondamentales de la physique des systèmes polyphasiques ayant été présentées aux sections 2.6.1 et 2.6.2, il sera maintenant question des paramètres statiques et dynamiques influençant la mise en place d'un NAPL résiduel et de sa distribution à l'échelle microscopique.

Au niveau macroscopique, la saturation résiduelle d'un NAPL est exprimée par $S_{r,NAPL}$, soit la fraction du volume total des vides occupée par le NAPL résiduel. Cette valeur est une moyenne calculée sur un VER du milieu poreux. Donc, cette approche assume que le NAPL résiduel occupe l'espace du VER simultanément à la phase solide, aqueuse et/ou gazeuse. Selon cette approche, le NAPL résiduel est présent sous forme de ganglions sans continuité hydraulique et distribués uniformément dans le milieu poreux. La saturation résiduelle de NAPL dépend des propriétés physiques des phases en présence, soit, à l'échelle macroscopique :

- le degré de saturation du fluide mouillant (S_e pour la phase aqueuse) ;
- la perméabilité du milieu poreux ;
- la viscosité, la masse volumique et la tension interfaciale de chaque fluide ;

- la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse ;
- les conditions aux limites du domaine d'écoulement (ex. barrière capillaire) ;

et à l'échelle microscopique :

- la porométrie et la granulométrie du milieu poreux (c.-à-d. sa structure et sa texture) ;
- la géométrie du réseau poreux ;
- la stabilité des ganglions de NAPL.

2.6.3.1 Degré de saturation de la phase aqueuse et perméabilité du milieu

La saturation résiduelle de NAPL est plus faible dans un milieu initialement sec que dans un milieu légèrement mouillé d'eau. Hoag et Marley (1986)⁵ ont observé des saturations résiduelles de NAPL de 25 à 30% inférieures dans un sable fin complètement sec ($S_e = 0$) que dans un sable fin à faible saturation en eau. Par contre, la documentation scientifique consultée ne fait pas état de l'influence de la saturation en eau sur $S_{r,NAPL}$ pour un plus large éventail de S_e (c.-à-d. $0 < S_e \leq 1$).

D'autre part, la saturation résiduelle en NAPL augmente avec une diminution de la perméabilité. Par exemple, Schwille (1984)⁶ a obtenu des saturations résiduelles en huile de 0.71 à 1.25% pour un milieu poreux de forte perméabilité et de 7.5 à 12.5% pour un milieu poreux de faible perméabilité.

2.6.3.2 Masse volumique, viscosité et tension interfaciale

Il est couramment mentionné dans la documentation scientifique qu'un NAPL résiduel est retenu dans un milieu poreux par capillarité (ex. Hunt et coll., 1988 ; Conrad, Wilson, Mason et Peplinski, 1992 ; Fetter, 1993 ; Mayer et Miller, 1993 ; Dawson et Roberts, 1997 ; Fortin et coll., 1998). Toutefois, la quantité de NAPL retenue par les forces capillaires est fonction de l'équilibre entre ces dernières et les forces de gravité et de viscosité. Les nombres capillaire (C_a) et de Bond (B_o) ont donc été définis afin de décrire cet équilibre. Ces derniers sont des groupes

⁵ cités dans Mayer et Miller (1993)

⁶ cité dans Hunt et coll. (1988)

adimensionnels représentant respectivement les rapports entre les forces de viscosité et capillaires ainsi que gravitationnelles et capillaires. Ainsi, il a été démontré que $S_{r,NAPL}$ dépend d'une combinaison linéaire de C_a et de B_o (Morrow et Songkran, 1981⁷ ; Dawson et Roberts, 1997). Les nombres capillaires et de Bond ainsi que leur combinaison linéaire s'expriment comme suit (Hunt et coll., 1988 ; Mayer et Miller, 1993 ; Dawson et Roberts, 1997) :

$$C_a = \frac{v_e \mu_e}{\sigma_{eNAPL} \cos \theta} \quad (2.16)$$

$$B_o = \frac{|\rho_{NAPL} - \rho_e| g (k/n)}{\sigma_{eNAPL} \cos \theta} \quad (2.17)$$

$$S_{NAPL} \propto \left(\frac{C_a}{k_{re} - B_o} \right) \quad (2.18)$$

où v_e = vitesse moyenne d'écoulement de la phase aqueuse [LT^{-1}]

μ_e = viscosité de la phase aqueuse [$MT^{-1}L^{-1}$]

σ_{eNAPL} = tension interfaciale entre la phase aqueuse et le NAPL [MT^{-2}]

θ = angle de contact à l'interface phase aqueuse-NAPL-solide

$|\rho_{NAPL} - \rho_e|$ = différence de masse volumique entre la phase aqueuse et le NAPL [ML^{-3}]

k = perméabilité absolue du milieu poreux [L^2]

k_{re} = perméabilité relative à la phase aqueuse [L^2]

n = porosité absolue du milieu poreux [L^3L^{-3}]

g = accélération gravitationnelle [LT^{-2}]

La saturation résiduelle d'un NAPL est dépendante de C_a . Ainsi, plus C_a est élevé, plus les forces ayant tendance à déplacer le NAPL seront efficaces et moins la saturation de NAPL sera importante. Aussi, Dawson et Roberts (1997) ont montré que la direction de l'écoulement de la phase aqueuse influence le déplacement du NAPL pour un C_a inférieur à $1E-5$. À partir de ce C_a , peu importe l'orientation du déplacement, la saturation de plusieurs DNAPL ayant la même adhésion tend vers une saturation résiduelle de 15% dans un sable fin à moyen, faiblement gradué, sans argile ou matière organique, initialement saturé d'eau, ayant une porosité et une perméabilité de $n = 0.36$ et $k = 1.15E-8 \text{ cm}^2$ ($K = 1.13E-3 \text{ cm/s}$).

⁷ cités dans Dawson et Roberts (1997)

Par ailleurs, une valeur élevée de B_o indique une influence plus importante des forces de gravité sur la saturation d'un NAPL. Ainsi, plus B_o est élevé, plus la différence de masse volumique entre les fluides est élevée et plus la saturation du NAPL est faible (Dawson et Roberts, 1997). Morrow et Songkran (1979)⁸ ont aussi démontré que la saturation de NAPL est dépendante d'une combinaison linéaire empirique de C_a et B_o , soit la relation (2.18), ce qui indique que les effets des forces de viscosité et gravitationnelle se superposent. Ainsi, Dawson et Roberts (1997) ont montré que pour un déplacement vertical de différents DNAPL ayant la même adhésion, la saturation de ces liquides atteint le même résiduel de 15% à partir d'un C_a/k_{re} - B_o de $1E-5$.

2.6.3.3 Vitesse d'écoulement et conditions aux limites du domaine d'écoulement

La discussion suivante est largement inspirée d'une étude effectuée par Demond et Roberts (1991), dans laquelle les auteurs ont observé les effets de différents paramètres sur la saturation résiduelle en eau (fluide mouillant) obtenue par déplacement avec un LNAPL. L'hypothèse ici posée est que leurs observations sont applicables au cas inverse, soit une saturation résiduelle de LNAPL obtenue par déplacement avec une phase aqueuse.

Demond et Roberts (1991) ont observé que S_{re} augmente en fonction du débit de déplacement par un LNAPL. Lorsque ce dernier est augmenté, le front de déplacement devient instable, ce qui augmente le contournement de zones de fluide déplacé résultant ainsi en une discontinuité plus importante de la phase déplacée à des pressions inférieures à celles obtenues pour un débit de déplacement plus faible. Les systèmes à faible tension interfaciale sont plus susceptibles d'être affectés par ce phénomène. Une diminution de la tension interfaciale peut entraîner un déplacement plus rapide et donc une saturation résiduelle plus élevée.

La saturation résiduelle est aussi influencée par les conditions à la limite du domaine d'écoulement (Demond et Roberts, 1991). Lorsque le débit à la sortie du domaine d'écoulement est réduit, il s'ensuit une diminution de la saturation résiduelle, car la surface de contact entre le fluide déplacé et le fluide déplaçant est plus importante et le front de déplacement est plus stable. Encore une fois, cet effet est plus marqué pour les systèmes à faible tension interfaciale.

⁸ cités dans Mayer et Miller (1993)

2.6.3.4 Granulométrie, porométrie et géométrie du réseau poreux

La saturation résiduelle d'un NAPL varie avec la granulométrie, à laquelle est relié le diamètre d'entrée des pores (Wilson et Conrad, 1984⁹). Ainsi, dans un médium non-saturé, $S_{r,NAPL}$ diminue avec une augmentation du diamètre des particules. Dans un milieu saturé, cette influence n'a pas été observée par Wilson et Conrad (1984)¹⁰. Par contre, ces auteurs ont remarqué que la saturation résiduelle était plus importante dans un milieu poreux naturel que dans un milieu poreux formé de billes de verres. Par ailleurs, Hoag et Marley (1986)¹¹ ont obtenu des saturations résiduelles en gazoline variant de 12% dans un sable moyen à grossier non-saturé mouillé d'eau à 60% dans un sable fin sec. Anderson, Johnson et Pankow (1997) ont obtenu une saturation en tétrachloroéthylène de 13% dans un sable moyen à grossier non-saturé mouillé d'eau. Finalement, Fortin et coll. (1998) ont obtenu des $S_{r,NAPL}$ de 10-14% pour un sable grossier et de 16% pour un sable fin, tous deux initialement secs.

Demond et Roberts (1991) ont sélectionné une série de LNAPL afin d'isoler les effets capillaires sur la saturation résiduelle du fluide mouillant¹² ($14.5 \text{ dynes/cm} < \sigma_{eNAPL} < 52.8 \text{ dynes/cm}$; effets de masse volumique et de viscosité éliminés par des critères spécifiques). L'étude montre que la saturation résiduelle du fluide mouillant augmente en fonction d'une diminution des forces capillaires, ce qui est contraire à la théorie qui considère le sol comme étant un groupe de tubes capillaires. Selon les auteurs, ceci est le résultat d'effets dus à la porométrie du sol. Les auteurs ont montré que pour une granulométrie peu étalée, donc représentant un milieu homogène près de la théorie, la variation de S_{re} en fonction de forces capillaires est faible comparée à la variation observée dans un sable bien gradué. De plus, Morrow (1970)¹³ a remarqué que pour un milieu poreux composé de billes de verre homogènes, la variation de S_{re} est de 0.5% (8%-8.5%) pour une variation de σ_{eNAPL} de 22.0 à 71.2 dynes/cm. Donc, une gamme étendue de tailles de pores est nécessaire pour que la tension interfaciale joue un rôle important sur la saturation résiduelle. Cette observation confirme les observations de Wilson et Conrad (1984) sur l'influence du type de porométrie (grès vs billes de verre). De plus, la porométrie

⁹ cités dans Mayer et Miller (1993)

¹⁰ Idem

¹¹ cité dans Hunt et coll. (1988)

¹² Le commentaire de la section précédente sur l'étude de Demond et Roberts (1991) prévaut ici aussi.

semble jouer un rôle plus important pour les systèmes à faible tension interfaciale (Demond et Roberts, 1991).

Finalement, Pathak et coll. (1982)¹⁴ ont observé que la saturation résiduelle d'un fluide est affectée par la géométrie des pores, cette dernière quantifiée en termes de connectivité du réseau poreux. Les auteurs ont donc remarqué que S_r diminue lors d'une augmentation de la connectivité du réseau poreux.

2.6.3.5 Stabilité des ganglions de NAPL

Hunt et coll. (1988) ont montré qu'à partir de calculs sur la stabilité des ganglions de NAPL, il est possible de déterminer les dimensions horizontale et verticale maximales des ganglions pouvant être atteintes pour un ensemble de conditions données. Ainsi, dans la zone saturée, les dimensions maximales s'expriment comme suit :

$$L_{h,max} \approx \frac{2\sigma_{eNAPL}}{\rho_e g r} \quad (2.19)$$

$$L_{v,max,sat} \approx \frac{2\sigma_{eNAPL}}{r g |\rho_{NAPL} - \rho_e|} \quad (2.20)$$

$$L_{v,max,nonsat} \approx \frac{2\sigma_{gNAPL}}{r g \rho_{NAPL}} \quad (2.21)$$

où $L_{h,max}$ = dimension horizontale maximale [L]

$L_{v,max,sat}$ = dimension verticale maximale en milieu saturé [L]

$L_{v,max,nonsat}$ = dimension verticale maximale en milieu non-saturé [L]

i = gradient hydraulique [L/L]

r = diamètre d'entrée du pore [L]

Selon les calculs de Hunt et coll. (1988), la dimension verticale maximale des ganglions est plus importante en milieu saturé qu'en milieu non-saturé. Ainsi, par exemple, pour une

¹³ cité dans Demond et Roberts (1991)

épanchement de TCE dans un milieu poreux non-saturé mouillé d'eau, ayant un diamètre de grain moyen de 0.1 mm, la dimension verticale d'un ganglion est de 0.5 m au lieu de 2 m en milieu totalement saturé. Cet effet s'explique principalement par le fait que la différence de masse volumique entre les fluides est plus importante en milieu non-saturé et la tension interfaciale liquide-air est plus faible.

De plus, en milieu saturé, où l'étalement horizontal du ganglion de NAPL est influencé par l'écoulement, Hunt et coll. (1988) ont obtenu, par exemple, une dimension horizontale maximale de TCE de 0.9 m dans un milieu poreux de diamètre moyen de 0.1 mm et pour un gradient hydraulique de 1. Pour un gradient hydraulique de 10^{-2} , la dimension horizontale du ganglion atteint 9 m. Il est important de noter toutefois que ces dimensions indiquent la taille maximale théorique d'un ganglion pouvant être atteinte après déplacement du NAPL avec une phase aqueuse. En réalité, tant sur le terrain qu'en laboratoire, la saturation résiduelle d'un NAPL est constituée de plusieurs ganglions de tailles différentes et inférieures aux dimensions maximales prédites (Conrad et coll., 1992 ; Mayer et Miller, 1993). Il sera question de la distribution des ganglions de NAPL à l'échelle des pores à la section suivante.

2.7 Impact du NAPL résiduel sur la structure du sol et sa fonction dans l'écoulement aqueux

L'impact de NAPL résiduel sur la structure du sol et sa fonction peut se révéler à deux niveaux, soit : 1) une modification de la continuité du réseau poreux, de laquelle découle 2) une modification de l'écoulement aqueux.

2.7.1 Impact sur la continuité du réseau poreux

Dans la plupart des sols et aquifères, les NAPL sont les fluides non-mouillants et ils ne pourront occuper les pores les plus fins et les surfaces des pores. La figure 2.16 présente une distribution hypothétique de NAPL résiduel dans un milieu poreux où l'eau est le fluide mouillant.

¹⁴ cités dans Mayer et Miller (1993)

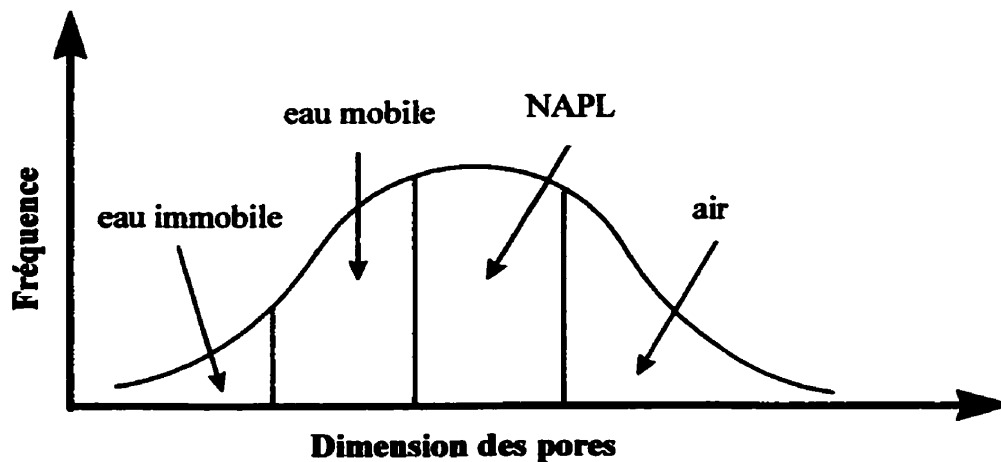


Figure 2.16 Distribution des fluides dans un système eau-NAPL mouillé d'eau
(adaptée de Lefebvre, 1995)

Selon la figure 2.16, le NAPL résiduel occupe les pores de taille intermédiaire tandis que la phase aqueuse immobile reste emprisonnée dans les pores très fins et le long des surfaces. La phase aqueuse mobile, quant à elle, occupe les pores de taille intermédiaire et potentiellement les pores les plus importants. De plus, selon la figure 2.15, le NAPL résiduel déplacé par la phase aqueuse mouillante est immobilisé au centre des pores qu'il occupe. Ainsi, la phase aqueuse mobile doit contourner les ganglions de NAPL se trouvant au centre des pores. Toutefois, à cause du phénomène d'instabilité capillaire (voir figure 2.15), il peut arriver que la phase aqueuse ne puisse contourner les ganglions de NAPL au sein des pores puisque ces derniers interrompent la continuité du réseau poreux. La phase aqueuse doit alors éviter les pores obstrués par les ganglions de NAPL par un réseau de pores stériles en NAPL. De plus, tel que présenté à la figure 2.17, les ganglions de NAPL peuvent occuper plus d'un pore et présenter une géométrie tridimensionnelle complexe, ce qui entraîne aussi une diminution de la continuité du réseau poreux sur un domaine de plusieurs pores (Conrad et coll., 1992 ; Mayer et Miller, 1993). Selon Chatzis et coll. (1983)¹⁵ le nombre de coordination des pores (c.-à-d. nombre moyen de pores en contact avec un pore donné), qui est un indicateur de la continuité du réseau poreux, est inversement relié à la taille des ganglions.

La majorité des ganglions de NAPL résiduel est constituée de simplets et de doublets, soit

des ganglions occupant un seul ou deux pores, alors que les ganglions occupant plus de cinq pores représentent généralement moins du quart de la population de ganglions (Conrad et coll., 1992 ; Mayer et Miller, 1993). Toutefois, ces derniers représentent plus de la moitié du volume de NAPL résiduel. Les études de Conrad et coll. (1992) et de Mayer et Miller (1993) ont montré que pour des milieux poreux homogènes (billes de verre, sable), le diamètre des ganglions est inférieur au diamètre moyen des pores alors que la partie du ganglion occupant le(s) conduit(s) connectant les pores (“ pore throats ”) a un diamètre égal à celui du conduit (voir figure 2.17). Dans les pores, les ganglions de NAPL peuvent être en contact avec la phase aqueuse mobile alors que dans les conduits, le NAPL est en contact avec un film de phase aqueuse immobile recouvrant les parois du conduit (Miller, Poirier-McNeill et Mayer, 1990 ; Conrad et coll., 1992).

Ainsi, pour les milieux poreux homogènes, il est possible d’observer une bonne corrélation entre la taille des ganglions de NAPL et le diamètre moyen des grains (Conrad et coll., 1992). Par exemple, pour des modèles poreux fabriqués à l’aide de plaques de verre attaquées à l’acide fluorhydrique, le diamètre des ganglions correspond au diamètre des pores (c.-à-d. le ganglion de NAPL occupe pratiquement l’ensemble du volume du pore) (Conrad et coll., 1992). Dans les milieux poreux naturels, la rugosité de la surface des pores étant plus importante, le degré de saturation aqueuse des pores contenant les ganglions de NAPL est plus important, à cause du phénomène d’emprisonnement de surface (voir figure 2.15). De plus, pour les milieux poreux bien gradués, la relation entre la distribution des ganglions de NAPL résiduel et la structure est moins bien documentée. Par exemple, Chatzis et coll. (1983)¹⁶ ont montré pour des échantillons de carbonate et de grès que la porosité du milieu affecte la taille moyenne des ganglions et que cette dernière diminue lors d’une augmentation de C_a .

¹⁵ cité dans Mayer et Miller (1993)

¹⁶ cité dans Mayer et Miller (1993)



Figure 2.17 Différents types de ganglions de NAPL (tirée de Conrad et coll., 1992)

2.7.2 Impact sur l'écoulement aqueux

Selon la théorie macroscopique de l'écoulement polyphasique en milieu poreux, la présence de NAPL résiduel affectera la structure du milieu en diminuant sa perméabilité relative à la phase aqueuse. Selon la loi de Darcy, pour un gradient hydraulique constant, cette diminution de perméabilité induit une diminution de la vitesse d'écoulement. Par contre, lorsque le débit d'écoulement est constant, la vitesse d'écoulement sera augmentée puisque la section d'écoulement est diminuée par la présence de NAPL. Ces modifications de l'écoulement sont prédites au niveau macroscopique pour un milieu homogène. Ainsi, pour un tel milieu où la variance de la dimension et de la transmissibilité des pores est faible, la prédiction d'un impact du NAPL à l'aide des paramètres moyens de la théorie sera généralement valide. Par contre, pour un milieu poreux dans lequel il existe une large plage de dimensions et de transmissibilité des pores (ex. sol de surface aggloméré), l'effet du NAPL peut être différent de celui prédit par la théorie.

Ainsi, il est reconnu que dans les sols et les aquifères contaminés par un NAPL, la phase aqueuse ne sera pas forcée de s'écouler à travers les régions ayant une perméabilité diminuée par la présence de NAPL. L'écoulement dans ces milieux poreux est déterminé par la distribution de la perméabilité, cette dernière étant influencée par la présence de NAPL (Miller et coll., 1990). Ainsi, dans de tels milieux, la phase aqueuse circule préférentiellement par les pores ayant une transmissibilité et des dimensions plus élevées. Si la présence de NAPL résiduel réduit la perméabilité de certaines régions du milieu poreux, la phase aqueuse aura tendance à les contourner et à s'écouler à travers les régions de perméabilité plus élevée disponibles (Mayer et Miller, 1993). Selon la figure 2.16, si les ganglions de NAPL réduisent la perméabilité des pores de taille intermédiaire, la phase aqueuse sera détournée vers les pores de taille supérieure, ce qui augmentera la vitesse d'écoulement à charge hydraulique ou à débit constants.

2.8 Impact du NAPL résiduel sur l'interface solide-liquide

Il n'existe pas à proprement parler de documentation scientifique concernant l'influence que peut avoir un NAPL résiduel sur la rétention et le relargage des solutés réactifs et en particulier des métaux lourds. Par contre, certaines études ont porté sur le rôle joué par des dépôts organiques et inorganiques sur les parois de macropores (Stehouwer et coll., 1994; Chen et coll.,

1997). Il est possible de relever dans ces études des éléments applicables au cas d'un NAPL résiduel recouvrant les parois des pores et les surfaces des agrégats.

Les matériaux recouvrant les parois de macropores et/ou les surfaces d'agrégats peuvent être de nature biologique (sécrétions animales et végétales), géologique (minéraux secondaires amorphes, films argileux) ou anthropique (contaminants non miscibles, précipités métalliques amorphes). Ces matériaux peuvent atténuer l'interaction entre la phase aqueuse infiltrante et la phase aqueuse résidante en diminuant la perméabilité de l'interface entre les régions mobile et immobile et en interagissant avec les solutés tentant de diffuser à travers cette interface (Stehouwer et coll., 1994 ; Chen et coll., 1997).

Ainsi, Chen et coll. (1997) ont remarqué qu'un film argileux appliqué à la surface d'un macropore artificiel diminue le transport de solutés vers l'intérieur et l'extérieur des régions matricielles. Ils ont aussi conclu que l'effet du film argileux relevait plus d'une résistance au transfert hydraulique entre les régions mobile et immobile que d'une adsorption des solutés par l'argile. Les auteurs ont aussi remarqué un effet du film argileux sur le pH de la solution en sortie du domaine d'écoulement. En effet, ce dernier demeurait près du pH initial puisque la solution infiltrante ne pouvait interagir avec la matrice du sol en présence du film argileux.

Il est donc possible de supposer un effet du NAPL résiduel similaire à celui du film argileux décrit par Chen et coll. (1997) en négligeant toutefois la possibilité d'adsorption des solutés par le NAPL. Ainsi, en se logeant à l'interface entre la matrice et les pores conducteurs, le NAPL peut empêcher la migration des métaux lourds de part et d'autre de cette interface. Lorsque les métaux lourds pénètrent dans le sols par infiltration, un film de NAPL résiduel les empêchera de diffuser à l'intérieur des régions matricielles, ce qui diminuera leur rétention et augmentera leur mobilité. Inversement, lorsque les métaux lourds sont initialement retenus au sein des régions matricielles, la présence d'un film de NAPL résiduel diminuera leur lixiviation par la solution infiltrante, ce qui diminuera leur mobilité.

2.9 Influence globale du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds dans les sols : Synthèse et hypothèses de travail

Les principes généraux concernant 1) le transfert des métaux lourds en milieu poreux, 2) l'écoulement polyphasique non miscible et 3) la structure des sols ont été présentés aux sections précédentes. Ces trois domaines permettent de proposer une base rationnelle au problème étudié à partir de i) l'influence de la structure du sol sur le transfert des métaux lourds, ii) l'influence de NAPL résiduel sur la structure du sol et iii) l'influence de NAPL résiduel sur l'interface solide-liquide. La présente section est une synthèse orientée vers la proposition d'un cadre de travail à partir d'hypothèses sur l'interaction NAPL-métaux lourds dans les sols contaminés.

Le transfert des métaux lourds dans les sols est contrôlé par des processus de natures physique et (bio)chimique. D'une part, les processus (bio)chimiques contrôlent les réactions entre les métaux lourds et le sol, donc leur répartition parmi les phases solide et aqueuse. D'autre part, les processus physiques contrôlent l'écoulement de la phase aqueuse et par le fait même le transport des métaux lourds dissous. La présence d'une phase non-aqueuse non miscible (NAPL) résiduelle modifie les conditions hydrogéochimiques du sol et peut ainsi avoir une influence sur le transfert des métaux lourds tant au niveau physique que chimique.

L'hypothèse principale est que la présence de NAPL résiduel influence les mécanismes physico-chimiques du transfert des métaux lourds dans les sols par le biais d'une modification physique du milieu poreux. Ainsi, la présence de NAPL résiduel dans un sol diminue le potentiel de réaction entre la solution d'infiltration et la matrice solide en limitant le temps et la surface de contact entre ces deux phases. Ceci cause une diminution de la rétention des métaux lourds présents dans la solution d'infiltration ou une diminution de la lixiviation des métaux lourds initialement retenus par la matrice solide.

Plus spécifiquement, il est possible de poser l'hypothèse que cette diminution du temps et de la surface de contact solide-liquide est causée par l'occupation de séquences de pores et/ou de pores individuels de taille intermédiaire (mésopores) par des ganglions de NAPL. Le NAPL peut bloquer l'entrée des pores par instabilité capillaire et/ou former un film à l'interface solide-liquide. Ceci produit deux effets, soit :

-
- un détournement de la solution infiltrante vers les macropores et les mésopores n'étant pas occupés par le NAPL puisque la résistance à l'écoulement est moindre dans ces derniers. Ceci favorise un écoulement rapide de la solution d'infiltration et diminue le temps de contact nécessaire pour la diffusion des métaux lourds dissous vers les régions matricielles ;
 - une barrière physique à la diffusion des métaux lourds dissous ou des agents lixivants vers les régions matricielles où le potentiel de réaction est le plus élevé et/ou où se trouvent les métaux lourds initialement retenus. Ceci diminue la surface de contact disponible entre la phase solide et la solution d'infiltration.

Enfin, nous posons aussi l'hypothèse que la mise en place du NAPL résiduel détermine la géométrie et la stabilité du réseau de ganglions de NAPL, ce qui en retour définit la nature et l'importance de son influence sur le transfert des métaux lourds. Les principales variables influençant la mise en place du NAPL résiduel sont sa masse volumique, sa viscosité et la vitesse de déplacement par la phase aqueuse. Ces trois variables définissent la taille de ganglions stables et la saturation résiduelle du NAPL. Le degré de saturation du sol, sa porosité ainsi que l'historique d'imbibition-drainage jouent aussi des rôles importants. Ces variables affectent la mouillabilité du sol au NAPL, les classes de pores occupées par le NAPL ainsi que la géométrie et la continuité du réseau de ganglions de NAPL.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODE

3.1 Plan méthodologique de l'étude

La méthodologie utilisée dans la présente étude s'articule autour des hypothèses énoncées au Chapitre II . Le schéma méthodologique est présenté à la figure 3.1.

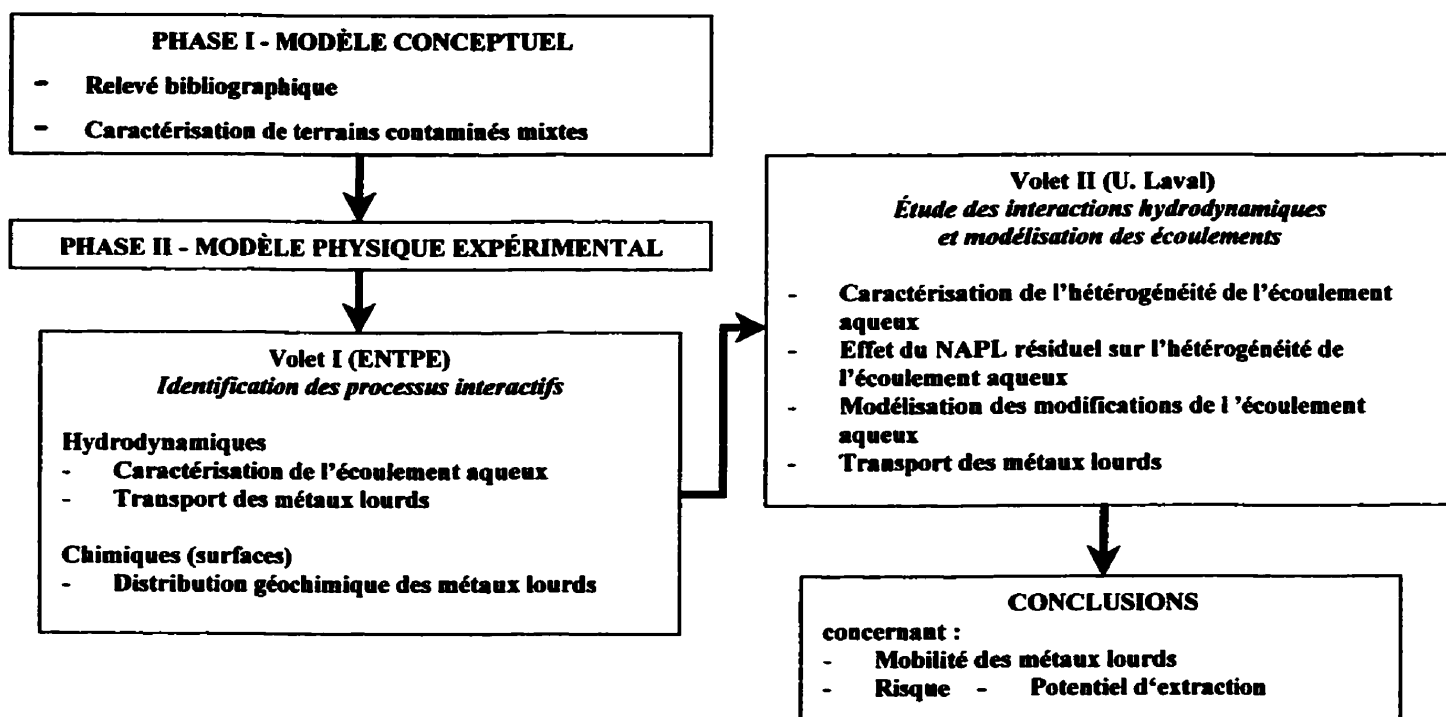


Figure 3.1 Schéma méthodologique

Tel que présenté à la figure 3.1, le projet de recherche est divisé en deux phases :

- La **Phase I** consiste à définir un modèle conceptuel du système sol-NAPL-métaux à

partir de la documentation scientifique et de la caractérisation de terrains contaminés;

- La **Phase II** consiste à développer un modèle physique du système sol-NAPL-métaux par expérimentation. Cette phase est divisée en deux volets :
 - Le **Volet I** consiste à identifier les interactions entre les métaux lourds et les NAPL résiduels;
 - Le **Volet II** consiste à approfondir l'aspect hydrodynamique des interactions entre les métaux lourds et les NAPL résiduels.

Les sections suivantes présentent le détail du plan de l'étude ainsi que les méthodes analytiques, les dispositifs expérimentaux et les outils de modélisation utilisés pour chaque phase et volet.

3.1.1 Phase I - Modèle conceptuel

La phase I a servi à conceptualiser le système sol-NAPL-métaux par 1) un relevé bibliographique et 2) la caractérisation de sites urbains mixtes. Cette dernière étape de caractérisation a principalement servi à obtenir une représentation physico-chimique de la contamination mixte métaux-NAPL à partir de cas réels de terrain. Les résultats de caractérisation ont été utilisés afin de compléter le modèle conceptuel. Les travaux de la phase I ont donc permis d'identifier les principales espèces contaminantes dans un sol contaminé mixte, de poser des hypothèses quant à leurs interactions possibles et d'établir la structure et le fonctionnement du système sol-NAPL-métaux en vue du développement d'un modèle expérimental. Le modèle conceptuel est présenté au chapitre IV.

Tableau 3.1 Plan du développement du modèle conceptuel

Activités	Objectifs
I. Relevé bibliographique (présenté au <i>Chapitre II</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - Délimiter l'état des connaissances sur la contamination mixte par les métaux lourds et les NAPL; - Identifier les modes de contamination individuels de chaque classe de contaminant; - Émettre des hypothèses de travail sur les modes de contamination mixte et les interactions possibles entre les contaminants.
II. Caractérisation de sites urbains à contamination mixte	<ul style="list-style-type: none"> - Obtenir un portrait réel de contamination mixte en identifiant les espèces contaminantes en présence.

3.1.2 Phase II – Modèle physique expérimental

La phase II a permis de définir un modèle physique du système sol-NAPL-métaux. Ce modèle permet l'étude des mécanismes mis en évidence par le modèle conceptuel et qui sont mis en jeu lors du transfert de métaux lourds dans les sols en présence de NAPL résiduel. Le modèle expérimental a servi à isoler et identifier les effets du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds. Un sol non contaminé a été utilisé, ce qui a permis de contrôler les paramètres de contamination, notamment les concentrations des contaminants et les conditions de mise en place du NAPL résiduel. Le premier volet de cette phase a servi à établir la présence de processus interactifs et d'en déterminer la nature. Le second volet a servi à mesurer ces interactions et à modéliser leur aspect hydrodynamique.

3.1.2.1 Volet I - Identification des processus interactifs

Ces essais ont d'abord servi à identifier la présence d'interactions entre les NAPL pétroliers et les métaux lourds. Le relevé bibliographique n'a pas permis d'identifier d'interactions chimiques possibles pour les conditions prévalant sur le terrain. Certaines réactions organo-métalliques existent mais pour des conditions de température et de pression très spécifiques ayant très peu de probabilité d'être présentes sur le terrain (Vollhardt, 1990).

Ainsi, puisque l'hypothèse principale avance que le NAPL résiduel influe sur les mécanismes de transfert des métaux lourds par le biais d'une modification de la structure du sol, il a été nécessaire de travailler avec un sol structuré à l'échelle du laboratoire et en conditions

dynamiques. L'échelle du laboratoire a été choisie afin de permettre l'étude des mécanismes intervenant dans les interactions NAPL-métaux. Par ailleurs, un dispositif expérimental de type colonne de laboratoire a été choisi afin de permettre l'étude de ces mécanismes en situation dynamique, soit en faisant intervenir l'écoulement d'une phase aqueuse à travers la structure poreuse du sol. Ce dispositif prend donc en compte tant les réactions chimiques que les processus hydrodynamiques. Il a permis d'obtenir un ensemble de relations expérimentales décrivant le comportement du système sol-NAPL-métaux pour différentes conditions initiales du système. Ces relations ont servi de paramètres descripteurs du système et ont été utilisées pour identifier les effets dus à la présence de NAPL résiduel. Elles sont :

- les courbes de percée des métaux lourds à la sortie du domaine d'écoulement;
- les profils de migration des métaux lourds à l'intérieur du domaine d'écoulement à la fin de la période d'écoulement;
- les patrons de distribution géochimique des métaux lourds dans la phase solide.

Le tableau 3.2 présente le plan expérimental du volet I. Tous les essais expérimentaux de ce volet ont été effectués en duplicatas. Cette série expérimentale a été élaborée afin de fournir de premières bases expérimentales au modèle conceptuel. Il s'agissait donc de vérifier la présence d'interactions entre le NAPL résiduel et les métaux lourds, tel que stipulé dans le modèle conceptuel. Pour ce faire, trois NAPL ont été utilisés et mis en contact avec une solution aqueuse de trois métaux lourds dans un sol carbonaté initialement non contaminé.

Tableau 3.2 Plan expérimental du volet I

Série expérimentale	Variables	Objectifs
I.	- nature du NAPL (viscosité, masse volumique)	- Établir la présence d'une influence d'un NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds - Identifier la nature de cette influence, à savoir hydrodynamique et/ou géochimique.

Mesures			
No d'essai	Conditions	Sol	Percolat
I.R (référence)	- sol + traceur (Br ⁻) - sol + Cu/Pb/Cd	- N/A - ESS (Cu/Pb/Cd) aux 5 cm après percolation	- [Br ⁻] aux 0.1 Vv - [Cu/Pb/Cd] et pH aux 0.5 Vv
I.N1	- sol/NAPL1 + traceur (Br ⁻) - sol/NAPL1 + Cu/Pb/Cd	Idem	Idem
I.N2	- sol/NAPL2 + traceur (Br ⁻) - sol/NAPL2 + Cu/Pb/Cd	Idem	Idem
I.N3	- sol/NAPL3 + traceur (Br ⁻) - sol/NAPL3 + Cu/Pb/Cd	Idem	Idem

3.1.2.2 Volet II – Étude des interactions hydrodynamiques et modélisation des écoulements

Alors que le volet I a servi à identifier les mécanismes par lesquels le NAPL résiduel influence le transfert des métaux lourds, le volet II a servi à :

- Préciser ces mécanismes en tenant compte de manière plus détaillée de l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement préférentiel présent dans les colonnes de laboratoire;
- Délimiter le rôle joué par le mode d'emprisonnement du NAPL résiduel dans le sol dans les modifications de l'écoulement aqueux et du transfert des métaux lourds;
- Quantifier l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement par modélisation mathématique.

Le plan expérimental du volet II est présenté au tableau 3.3. Tous les essais de ce volet ont été effectués en duplicatas. De plus, comme pour le volet I, un dispositif colonne de laboratoire a été utilisé afin d'étudier le comportement du système sol-NAPL-métaux en conditions dynamiques et le même sol non contaminé a été utilisé afin de permettre le contrôle des conditions de contamination.

Tableau 3.3 Plan expérimental du volet II

Série expérimentale	Variables	Objectifs
II.R	- charge matricielle (ψ)	- Caractérisation approfondie de l'écoulement dans les colonnes de sol. - Déterminer le rôle de l'écoulement préférentiel dans le transfert des métaux.
II.N	- charge matricielle (ψ) - NAPL résiduel - Saturation hydrique initiale du sol	- Déterminer le rôle de la saturation aqueuse initiale du sol sur le mode d'emprisonnement du NAPL. - Déterminer l'influence du mode d'emprisonnement du NAPL sur l'écoulement préférentiel et le transfert des métaux lourds.

Mesures

No d'essai	Conditions	Sol	Percolat
II.R+25 (référence)	- $\psi = 2.5$ cm - traçage (Br^-) - métaux (Cd/Cu/Pb/Zn)	- $K(\theta); \theta$ - N/A - teneur totale (Cd/Cu/Pb/Zn) au 2.5 cm après percolation	- N/A - Br^- au 0.1 Vv - métaux/pH au 0.5 Vv
II.R+0 (référence)	- $\psi = 0$ cm - traçage (Br^-) - métaux (Cd/Cu/Pb/Zn)	Idem	Idem
II.R-30 (référence)	- $\psi = -3$ cm - traçage (Br^-) - métaux (Cd/Cu/Pb/Zn)	Idem	Idem
II.INISAT	- $\psi = 2.5$ cm - $\theta_{\text{ini}} = n$ - traçage (Br^-) - métaux (Cd/Cu/Pb/Zn)	Idem	Idem
II.INISEC	- $\psi = 2.5$ cm - $\theta_{\text{ini}} = 0$ - traçage (Br^-) - métaux (Cd/Cu/Pb/Zn)	Idem	Idem

Une première série d'essais (R+25, R+0 et R-30) a été effectuée afin de caractériser l'écoulement aqueux et ce, afin de déterminer plus précisément le rôle joué par les macropores dans l'écoulement préférentiel. Ensuite, une seconde série d'essais sur le sol contenant un NAPL résiduel a permis de déterminer l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement préférentiel et ce, pour deux conditions hydriques initiales lors de son emprisonnement. Ces deux conditions

hydriques initiales correspondent aux valeurs extrêmes de θ , soit à $\theta_{\text{initial}} = n$ et $\theta_{\text{initial}} \approx 0$. Ainsi, les conditions INISAT et INISEC (voir tableau 3.3) ont permis de déterminer une enveloppe d'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement préférentiel. En comparant ensuite les conditions R et N, l'influence du NAPL sur le transfert des métaux lourds a été interprétée selon les modifications de l'activité macroporeuse. Cette comparaison a aussi permis de confirmer les modes d'emprisonnement du NAPL résiduel. La modélisation mathématique des conditions d'écoulement a permis de préciser les mécanismes hydrodynamiques intervenant dans l'écoulement aqueux pour les différentes conditions R et N et ce, en quantifiant l'écoulement en termes de temps de séjour hydraulique et de la répartition des zones hydrodynamiques mobiles et immobiles (voir section 3.2.8).

3.2 Matériel, dispositifs expérimentaux, techniques analytiques et outils mathématiques

3.2.1 Sols

3.2.1.1 Phase I - Remblais urbains à contamination mixte

a) Terrain T1

Les échantillons de sols urbains caractérisés lors de la phase I ont été utilisés exclusivement lors de cette phase et ont servi de sources d'informations pour la formulation du modèle conceptuel. Ces sols proviennent de deux sites appartenant à la Ville de Québec et répertoriés dans l'inventaire GERSOL. Selon une entente de confidentialité avec la Ville de Québec, le nom des sites ainsi que leur localisation ne peuvent être divulgués dans le présent document. Les terrains sont donc appelés T1 et T2. Ils ont été échantillonnés au mois de juillet 1997, lors d'une campagne d'échantillonnage de deux jours.

L'échantillonnage du terrain T1 a été effectué à l'aide d'une pelle mécanique. Trois tranchées ont été creusées et séparées d'environ 1.5 m. Ces dernières ont été identifiées T1-1, T1-2 et T1-3. Des échantillons intégrés d'environ 50 litres ont été prélevés dans chacune des tranchées. Ces échantillons sont composés, en parts égales, de sol provenant de trois profondeurs d'échantillonnage soit 0-1 m, 1-2 m et 2-3 m. Les échantillons ont été tamisés sur un tamis de 1 cm d'ouverture pour enlever les débris et les roches. Suite au tamisage, les échantillons ont été

mélangés manuellement sur une feuille de polyéthylène pour en assurer l'homogénéité. Ils ont ensuite été transférés dans des bacs en polyéthylène haute densité (HDPE) et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse.

Les échantillons excavés semblent être constitués de matériau de remblayage. Cette hypothèse est supportée par le fait que des débris d'origine anthropique, surtout du verre et du plastique, étaient présents dans le sol jusqu'à 3 mètres. Il est donc improbable que le sol excavé provienne de la formation géologique sous-jacente et qu'il s'apparente aux sols des terrains environnants.

b) Terrain T2

Les sites de prélèvement sur le terrain T2 ont été sélectionnés selon le niveau de contamination dans le premier mètre, tel qu'indiqué par les données préliminaires de la Ville de Québec. Selon cette caractérisation préliminaire, le terrain T2 est contaminé par des métaux lourds, des huiles et graisses minérales (HGM)¹ et des biphenyles polychlorés (BPC). De plus, ces contaminants excèdent le critère C du MEFQ sur environ 50% de la superficie du terrain. À l'aide des données préliminaires de caractérisation, trois points d'échantillonnage ont été sélectionnés, car présentant les niveaux de contaminations métallique et organique les plus élevés. L'échantillonnage s'est effectué dans le premier mètre à l'aide de tarières manuelles, la Ville de Québec ayant interdit l'utilisation de machinerie lourde sur le site. Des échantillons de 30 L ont été prélevés à chaque point d'échantillonnage. Les trois points d'échantillonnages ont été identifiés T2-1, T2-2, T2-3.

Les échantillons montrent une présence importante de débris anthropiques (ex. débris d'automobiles tels des pièces de moteur, des morceaux de batteries, des pare-chocs, morceaux de céramiques, briques) indiquant, comme pour le T1, plutôt s'agissait plutôt d'un matériau de remblayage que de sol à proprement parler. Les échantillons ont été tamisés à 1 cm pour enlever les débris et les roches. Les échantillons tamisés ont ensuite été homogénéisés manuellement sur une feuille de polyéthylène, transférés dans des bacs en HDPE et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse.

¹ Le paramètre *huiles et graisses minérales* est maintenant remplacé par le paramètre *hydrocarbures C₁₀-C₅₀*.

3.2.1.2 Phase II – Sol naturel non contaminé (sol IDA)

Pour la phase II, un sol naturel non contaminé, appelé ci-après *sol IDA*, a été utilisé pour construire le modèle physique expérimental en colonnes de laboratoire. Ainsi, les conditions de contamination ont pu être contrôlées. Le même sol a été utilisé pour les deux volets de la phase II.

Le sol IDA provient d'un bassin d'infiltration situé près de l'Isle d'Abeau (IDA) (Lyon, France). Le bassin d'infiltration était en construction au moment de l'échantillonnage. Le sol IDA est un dépôt fluvio-glaciaire datant du quaternaire représentatif de la plaine lyonnaise. Il a été prélevé dans les premiers centimètres du fond du bassin, c'est-à-dire dans la zone non saturée, entre le bassin d'infiltration et la nappe phréatique. Les prélèvements ont été effectués manuellement, les gros éléments et les racines étant enlevés sur place. Le sol a ensuite été tamisé à 1 cm, puis conservé dans des bacs de plastique à 4°C. Les caractéristiques physico-chimiques du sol ont été mesurées lors d'études antérieures, notamment Plassard (1999) et Plassard, Winiarski et Petit-Ramel (2000). Celles-ci sont présentées au tableau 3.4.

Le sol IDA a été tamisé à 1 cm afin d'obtenir une fraction granulométrique du sol pouvant être utilisée à l'échelle du laboratoire. La granulométrie du sol suite à ce tamisage est présentée à la figure 3.2. La granulométrie du sol IDA est étalée (voir figure 3.2) et présente un sol granuleux classé comme sable limoneux (selon les normes ASTM). De plus, elle présente une discontinuité de la distribution des tailles de particules de l'ordre de 0.1 mm, ce qui produit une distribution bimodale des grains.

Le sol IDA est alcalin et présente une forte teneur en carbonates solides. La quantité de matière organique du sol se rapproche des valeurs de 2% à 5% rapportées par Yariv (1975)² pour des sols naturels. Par ailleurs, le sol comporte peu de traces de cuivre, de chrome et de nickel. Il ne contient pratiquement pas de plomb et de cadmium. Le zinc est plus présent, mais sa teneur reste dans les ordres de grandeur usuellement observés. Le fer et le calcium sont en revanche très présents puisqu'ils sont des éléments constitutifs du sol.

² cité dans Galvez-Cloutier (1995)

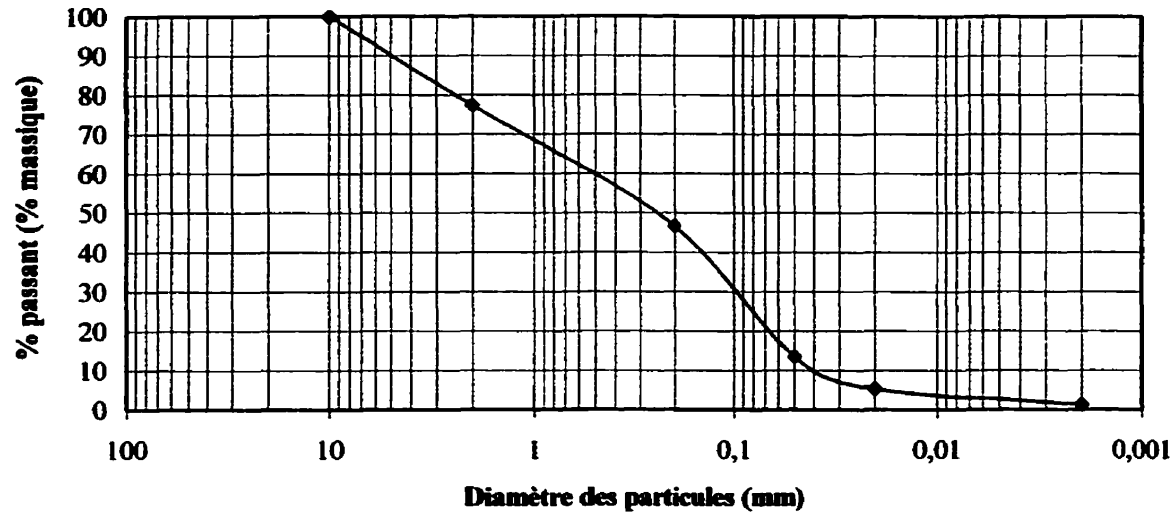


Figure 3.2 Granulométrie du sol IDA

Tableau 3.4 Caractéristiques physico-chimiques du sol IDA
(Plassard, 1999; Plassard et coll., 2000)

Paramètre	Valeur
pH/pE (mV)	8,4/202
Teneur en eau (%)	5,4
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	95
Capacité au champ (%)	17,3
Matière organique (%)	1,75
Carbone organique (mg C/g)	4,66
C.E.C. (cmol/kg)	2,75
Carbonates solides (%)	16
Granulométrie (< 1 cm) (%) (ASTM gravier/sable/silt/argiles)	14.6/65.2/19.1/1.1
Métaux (mg/kg)	
Ca	14 300
Cd	0.04
Cr	1.39
Cu	0.58
Fe	1 454
Ni	1.77
Pb	0.15
Zn	9.86

3.2.3 Dispositifs expérimentaux

3.2.3.1 Phase II/Volet I – Dispositif colonne de laboratoire à débit fixe

Le dispositif expérimental utilisé est en usage au Laboratoire des sciences de l'environnement (LSE) de l'ENTPE. Il est présenté à la figure 3.3. Les colonnes de laboratoire sont constituées d'un tube en PVC transparent de 10 cm de diamètre interne sur 20 cm de longueur. Le sol IDA a été compacté à l'intérieur des colonnes à une masse volumique sèche moyenne de $1.61 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ pour une teneur en eau de 11%, soit de 2% supérieure à la teneur en eau optimale ($\%w_{\text{opt}}$) déterminée par essai Proctor modifié. Le sol IDA a été compacté en quatre couches par pression statique. Afin de diminuer le « layering » et favoriser l'imbrication des couches de sol, la surface de chaque couche a été scarifiée sur environ 2 mm avant le compactage de la couche supérieure. Tel que suggéré par Plassard et coll. (2000), les colonnes ont ensuite été saturées avec une solution saline 10^{-2} M KNO_3 . La saturation des colonnes s'est effectuée par paliers, en laissant les colonnes s'imbibber de solution aqueuse, afin favoriser la redistribution de la phase aqueuse par diffusion et capillarité. Une solution saline a été utilisée afin d'assurer l'équilibre ionique du sol et empêcher la déflocculation des particules colloïdales. En effet, des essais préliminaires en réacteurs fermés ont montré que l'utilisation d'eau distillée/déionisée favorise la formation d'une suspension colloïdale qui persiste même après centrifugation.

Les colonnes ont été alimentées en phase aqueuse par une pompe péristaltique avec un mode d'alimentation à débit fixe. Ce type d'alimentation a été choisi pour sa facilité de mise en place et le contrôle direct qu'il permet d'avoir sur la vitesse d'écoulement. L'application uniforme de la solution aqueuse sur la surface du sol est assurée par des diffuseurs situés aux extrémités des colonnes. Ces diffuseurs sont constitués d'une plaque circulaire trouée en PVC placée entre deux grillages de PP.

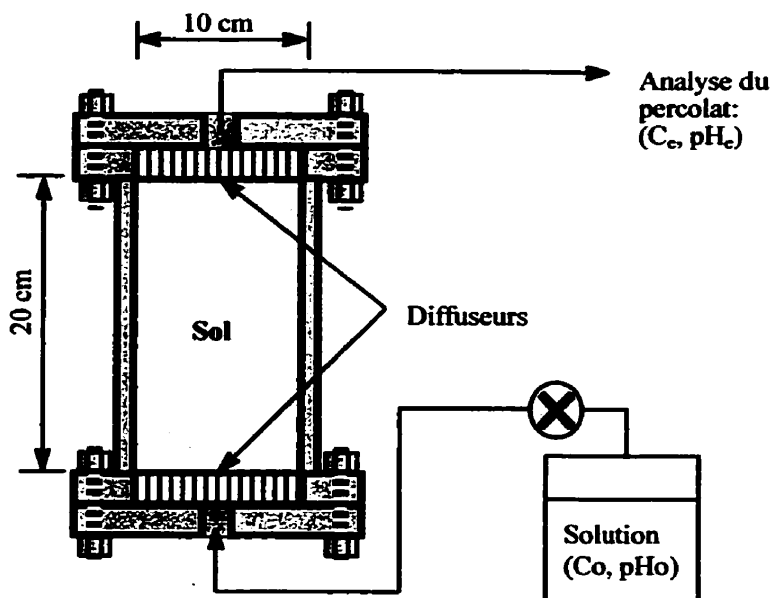


Figure 3.3 Dispositif expérimental à débit fixe

3.2.3.2 Phase II/Volet II – Dispositif colonne de laboratoire à charge fixe

Pour le volet II, un dispositif colonnes de laboratoire différent de celui du volet I a été utilisé. Alors que précédemment, l'alimentation de la phase aqueuse se faisait à débit fixe à l'aide d'une pompe péristaltique, lors du volet II un système d'alimentation à charge fixe a été utilisé. Il a été nécessaire de fixer la charge hydraulique dans la colonne de sol afin de pouvoir étudier avec plus de précision l'effet du NAPL résiduel sur l'écoulement préférentiel et les modifications du transfert des métaux en résultant et ce, pour deux raisons principales: 1) l'écoulement préférentiel dépend fortement de la charge hydraulique en milieu saturé et 2) la dimension des pores participant à l'écoulement est déterminée par la charge hydraulique en milieu non-saturé, ce qui permet effectivement de désactiver les pores actifs dans l'écoulement préférentiel.

Le système utilisé est présenté à la figure 3.4. Ce dispositif a été inspiré de l'infiltromètre de terrain de Perroux et White (1988) et des dispositifs de Seyfried et Rao (1987), Jardine et coll. (1993), Magesan, Vogeler, Scotter, Clothier et Tillman (1995) et Langner, Wraith, Inskip, Gaber et Huwe (1998). Il permet de fixer la charge hydraulique en entrée et en sortie de la colonne de sol afin d'obtenir un gradient hydraulique unitaire ($i=1$) et donc une distribution homogène de la charge matricielle à l'intérieur de la colonne. Il est aussi possible d'obtenir un

gradient hydraulique supérieur à 1 en ajustant la charge d'entrée à une valeur supérieure à celle de sortie.

La pression d'entrée d'air de la membrane (40 mesh nylon) était de -30 cm, c.-à-d. que la succion maximale applicable était de -30 cm. Un système à deux valves permettait d'alterner entre la solution de traçage et l'éluant. Tel que suggéré par Langner et coll. (1998), tous les conduits permettant la circulation simultanée d'air et de liquide avaient un diamètre de 2 cm. Un port d'évacuation de la solution d'infiltration a été pratiqué dans la base de l'infiltromètre (voir figure 2) afin d'alterner les solutions d'infiltration en évitant leur mélange. Des ports d'aération ont aussi été pratiqués dans les parois des colonnes (tubes de PVC cylindriques: 10 cm I.D., 10 cm L.) afin de permettre l'échange d'air avec l'atmosphère lors du drainage ou de l'imbibition des colonnes. La base des colonnes a été conçue afin de permettre l'application d'une succion et de récupérer l'éluat sans entraîner de modification de la charge appliquée. La succion était assurée par une « pompe à eau » reliée à une bouteille de Mariotte (voir figure 3.4).

La cellule centrale du dispositif expérimental consiste en un cylindre de PVC de 10 cm de diamètre interne ainsi que de hauteur. Le sol IDA a été compacté à l'intérieur des cellules à une masse volumique sèche moyenne de 2.15 ± 0.02 g/cm³. Pour ce faire, le sol IDA a d'abord été séché à l'air, puis hydraté à une teneur en eau de 11% (optimum Proctor %w + 2%) et compacté en quatre couches de 2.5 cm. Six volumes des vides de CO₂ ont été injectés dans la colonne afin de déplacer l'air présent. Ceci a permis d'assurer une saturation plus complète du sol puisque le CO₂ est six fois plus soluble dans l'eau que l'air. La colonne de sol était ensuite mise à saturation par pallier en quatre étapes d'une heure pour favoriser la redistribution de la phase aqueuse par diffusion et capillarité. Les diffuseurs situés à chaque extrémité des cellules sont composés d'une plaque circulaire en plexiglass trouée à laquelle est fixée une pierre poreuse en oxyde d'aluminium de 10 cm de diamètre. Comme pour les colonnes du volet I, ces diffuseurs assurent une application homogène de la solution sur la surface de la colonne. Notons que le contrôle des conditions de saturation a été plus strict que dans le volet I étant donné la forte dépendance des phénomènes observés sur le degré de saturation du sol (ex. écoulement préférentiel). La solution utilisée pour l'hydratation en vue du compactage et la saturation est une solution de 0.01M KNO₃ dans de l'eau déminéralisée. Ceci permet d'éviter la défloculation et le lavage des particules

colloïdales au contact de la solution. Le volume des vides (V_v) a été mesuré par différence de pesée la colonne de sol avant et après saturation. Le V_v ainsi obtenu a été de $258 \pm 9 \text{ cm}^3$.

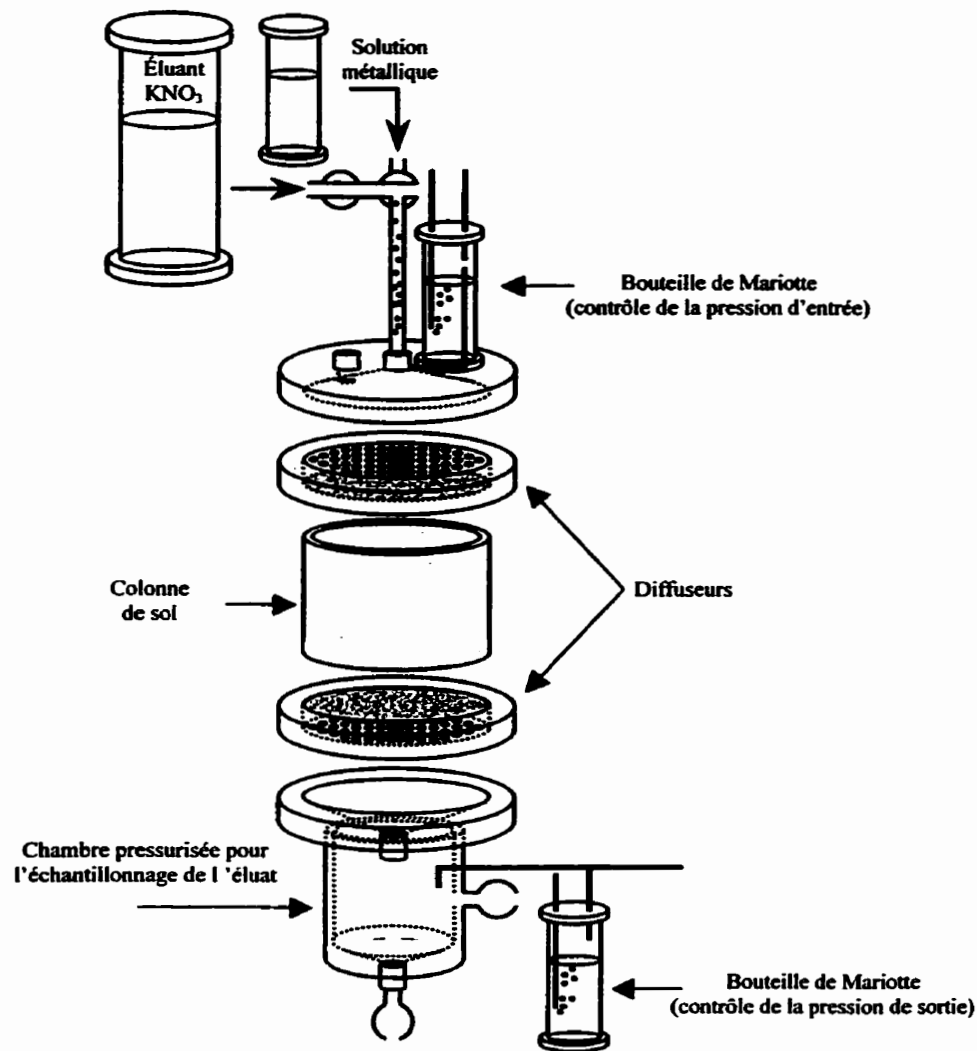


Figure 3.4 Dispositif expérimental à charge fixe

3.2.4 Mise en place des NAPL résiduels

3.2.4.1 Phase II/Volet I

Trois huiles minérales de viscosités différentes ont été utilisées comme NAPL modèles. Ces huiles minérales sont des huiles moteurs fraîches de marque Esso™ 5W-40 (N1), 10W-40 (N2) et 15W-40 (N3). Elles sont insolubles dans l'eau et ne sont pas volatiles. Les valeurs de viscosité et de masse volumique des trois huiles sont présentées au tableau 3.5. Les viscosités ont

été mesurées à l'aide d'un rhéomètre STV Contraves™. Les masses volumiques ont été mesurées en déterminant la masse d'un volume connu de NAPL à l'aide d'une balance électronique. Les trois huiles sont des LNAPL, leur masse volumique étant inférieure à celle de l'eau, soit 1 g/cm³. Des huiles minérales ont été choisies afin de représenter la contamination des terrains T1 et T2 par les huiles et graisses minérales. Ce type de NAPL est présent sur près de 70% des sites à contamination mixte contenant des métaux lourds (sites MIXM) (voir Annexe A).

Tableau 3.5 Propriétés physiques des NAPL

NAPL	Masse volumique (g/cm ³)	Viscosité (Pa·s)
N1	0.828	1.56E-1
N2	0.856	1.61E-1
N3	0.856	1.91E-1

Les NAPL ont été mis en place dans les colonnes de laboratoire suite au compactage et à la mise à saturation du sol (voir section 3.2.3.1). L'objectif de cette mise en place était d'obtenir une saturation résiduelle en NAPL telle que prescrite par le modèle conceptuel.

La méthode de mise en place du NAPL est basée sur plusieurs méthodes similaires disponibles dans la documentation scientifique (Conrad et coll., 1992 ; Pennell et coll., 1993 ; Dawson et Roberts, 1997 ; Fortin et coll., 1998). Ces dernières utilisent l'injection d'un volume de NAPL correspondant à une fraction du V_v supérieure à 50%. Ce volume est ensuite déplacé par l'injection d'eau à vitesse plus élevée. Selon les données disponibles dans la littérature scientifique, la saturation résiduelle de NAPL atteint ainsi des valeurs variant de 10% à 60% du V_v (voir section 2.6). Ce large éventail de valeurs montre que la saturation résiduelle de NAPL dépend fortement des conditions de mise en place, notamment de la vitesse de déplacement par la phase aqueuse, de la masse volumique et la viscosité du NAPL, de la granulométrie et des conditions hydriques initiales du sol.

La mesure de la saturation résiduelle en NAPL, suite à sa mise en place dans le sol, varie aussi grandement d'une étude à l'autre. Les méthodes utilisées vont de la détermination volumétrique à l'analyse d'un NAPL modèle dans chacune des phases (c.-à-d. liquide, gazeuse et solide) par chromatographie en phase gazeuse ou par spectrométrie infra-rouge. Un bilan de

masse sur le NAPL est aussi effectué lorsque la saturation résiduelle doit être quantifiée précisément. Martel et Gélinas (1996) font état des limites associées à plusieurs types de méthodes utilisées pour effectuer un bilan de masse sur le NAPL. Ces auteurs ont opté pour une méthode gravimétrique appropriée à l'échelle du laboratoire et pour un NAPL composé de plusieurs substances organiques (ex. huile, diesel).

Dans le volet I, le volume total (V_T) d'une colonne de laboratoire est de $1\,571\text{ cm}^3$ et le V_v moyen obtenu par compactage du sol IDA à une masse volumique de 1.61 g/cm^3 est de $0.39V_T$, soit $626\text{ cm}^3 (\pm 36\text{ cm}^3)^3$. Le volume de NAPL injecté est de 240 cm^3 , soit un peu plus de 50% du V_v . Les colonnes de référence (I.R) ont été gardées à saturation pendant que les NAPL ont été introduits dans les autres colonnes (I.N1, I.N2 et I.N3). Les NAPL ont été introduits dans les colonnes de sol du haut vers le bas à l'aide d'une pompe péristaltique et ce, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de phase aqueuse déplacée au bas de la colonne. Puis, les NAPL ont été déplacés avec la solution 10^{-2} M KNO_3 du bas vers le haut, à un débit de $0.36\text{ cm}^3/\text{s}$, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de NAPL libre déplacé au haut de la colonne. La quantité de NAPL emprisonnée dans la colonne a été quantifiée par volumétrie. La relation (3.1) a été utilisée pour quantifier la saturation résiduelle de NAPL emprisonnée dans le sol :

$$V_{r\text{NAPL}} = V_{\text{NAPL},\text{inj}} - V_{\text{NAPL},\text{dép}} = S_{r,\text{NAPL}} \cdot V_v \quad (3.1)$$

où $V_{r\text{NAPL}}$ = volume résiduel de NAPL dans la colonne de sol

$V_{\text{NAPL},\text{inj}}$ = volume de NAPL injecté dans la colonne

$V_{\text{NAPL},\text{dép}}$ = volume de NAPL déplacé par la phase aqueuse

Les valeurs de $S_{r\text{NAPL}}$ obtenues lors des essais de mise en place sont présentées au tableau 4.1 du chapitre IV.

³ Le V_v est calculé à partir de l'équation suivante en assumant $G_s = 2.68$: $V_v = V_T - \frac{M_s}{G_s \cdot \rho_w}$

3.2.4.2 Phase II/Volet II

Le NAPL utilisé pour le volet II correspond au NAPL N3 utilisé lors du volet I. Le NAPL a été mis en place dans deux duplicatas de colonnes de sol, soit un duplicata initialement saturé en eau et un duplicatas initialement sec. Dans le premier cas, les colonnes de sol ont d'abord été mises à saturation par capillarité (voir section 3.2.3.1). Puis, à l'aide d'une pompe péristaltique, 250 mL (1 Vv) de NAPL ont été injectés dans chacune des colonnes à une vitesse de $0.12 \text{ cm}^3/\text{s}$. L'injection du NAPL s'est effectuée du haut vers le bas afin de produire un front de déplacement stable et ainsi éviter la digitation. De même, le déplacement du NAPL par la solution de 0.01N KNO_3 s'est effectuée de bas en haut à un débit de $0.36 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Dans le duplicata initialement sec, les colonnes de sol ont d'abord été saturées, puis drainées et finalement séchées pendant 5 jours dans une étuve à 30°C . Le NAPL a été ensuite injecté du bas vers le haut des colonnes avec une pompe péristaltique. Le déplacement du NAPL par la solution 0.01N KNO_3 s'est aussi effectué du bas vers le haut. Les vitesses d'injection et de déplacement ont été les mêmes que celles indiquées à la section précédente.

Pour la phase II, la détermination de S_{rNAPL} a été effectuée à l'aide de la relation 3.1. Les valeurs de S_{rNAPL} obtenues sont présentées au tableau 4.4 du chapitre IV.

3.2.5 Solutions

3.2.5.1 Phase II/Volet I

a) Traceur (solution de KBr)

Une solution de bromure de potassium (0.01N KBr) dans de l'eau déminéralisée été utilisée comme solution traçante pour la caractérisation de l'écoulement en colonne. Cette concentration a été choisie afin de maintenir une force ionique constante avec la solution de saturation.

b) Solution aqueuse de métaux lourds

La solution aqueuse de métaux est une solution mixte contenant trois métaux lourds, soit Cd, Cu et Pb. Elle a été préparée en laboratoire à partir de sels métalliques, soit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, dissous dans de l'eau distillée. Les concentrations aqueuses respectives de Cu, Pb et Cd ont été fixées afin de produire une rétention du même ordre de magnitude que pour le sol contaminé décrit précédemment, c'est-à-dire entre 10^3 et 10^4 mg/kg pour le Cu et le Pb et entre 10 et 100 mg/kg pour le Cd. Pour ce faire, les concentrations aqueuses de métaux ont d'abord été fixées à 200 mg Cu/L, 200 mg Pb/L et 5 mg Cd/L, en supposant que la totalité de chaque métal serait retenu par le sol IDA, tel que démontré pour des systèmes monométalliques lors d'études antérieures du LSE sur ce sol. Toutefois, La presque totalité du Cd introduit dans le système restait sous forme soluble, ce métal étant incapable d'entrer en compétition pour les sites de rétention avec le Cu et le Pb. L'écart de concentration a donc été éliminé entre le Cd et les deux autres métaux et la même valeur de concentration a été utilisée pour les trois métaux, soit 200 mg/L.

3.2.5.2 Phase II/Volet II**a) Traceur (solution de KBr)**

La solution traçante utilisée est identique à celle utilisée lors du volet I.

b) Solution aqueuse de métaux lourds

La solution aqueuse de métaux lourds utilisée lors du volet II est différente de celle utilisée pour le volet I. D'abord, il a été décidé, comme pour le volet I, de fixer des concentrations égales de chaque métal, mais d'exprimer ces dernières en équivalents par litre (éq/L ou N) afin d'obtenir une solution exprimant un pouvoir réactif identique pour chaque métal. Ainsi, une solution $(10^{-2})\text{N}$ contenait (10^{-2}) eq/L de chaque métal. Les concentrations utilisées pour les essais du volet II ont été fixées à l'aide d'isothermes de rétention déterminés en réacteurs fermés (« batch »). Ceci a permis de déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir une concentration résiduelle en solution stable. De plus, grâce à ces essais, la capacité de rétention de la phase solide a pu être déterminée.

Ces essais ont été effectués en mélangeant dans une série de tubes à centrifugation une portion massique de sol IDA sec avec une solution aqueuse de métaux dans une proportion de 1 g de sol IDA sec par 10 mL de solution. Les concentrations utilisées ont été de $(10^{-5})N$, $(10^{-4})N$, $(10^{-3})N$, $5(10^{-3})N$, $(10^{-2})N$, $2.5(10^{-2})N$, $5(10^{-2})N$, $7.5(10^{-2})N$ et $(10^{-1})N$. Les solutions ont été préparées à partir de nitrates de métaux lourds dissous dans une matrice d'eau déminéralisée. Les suspensions sol :solution ont été agitées pendant 24 heures, puis les phases liquide et solide ont été séparées par centrifugation (3600 rpm, 10 minutes). Les surnageants ont été recueillis, filtrés à $0.45 \mu m$ et acidifiés avec du HNO_3 concentré (16N). Les concentrations métalliques dans les surnageants ont été analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Des isothermes de rétention ont ainsi été obtenus et utilisés afin de déterminer la capacité de rétention des métaux lourds par le sol IDA. Les isothermes sont présentés à la figure 3.5. Notons que le terme *rétention* est ici préféré au terme généralement utilisé d'*adsorption* puisqu'étant donné la forte teneur du sol IDA en carbonates solides, il est impossible d'affirmer que l'adsorption est le seul mécanisme de rétention en jeu. D'ailleurs, la distribution géochimique des métaux lourds dans les colonnes de sol lors du volet I montre qu'une importante proportion de la charge métallique est retenue sous forme de précipités acido-solubles. Notons aussi que le contrôle du pH n'a pas été effectué lors des essais de rétention car il n'était pas nécessaire dans le cadre de cette étude d'isoler des mécanismes de rétention spécifiques tel l'adsorption ou la précipitation. Ainsi, les isothermes de rétention représentent le comportement réactif global du sol IDA en contact avec une charge métallique aqueuse.

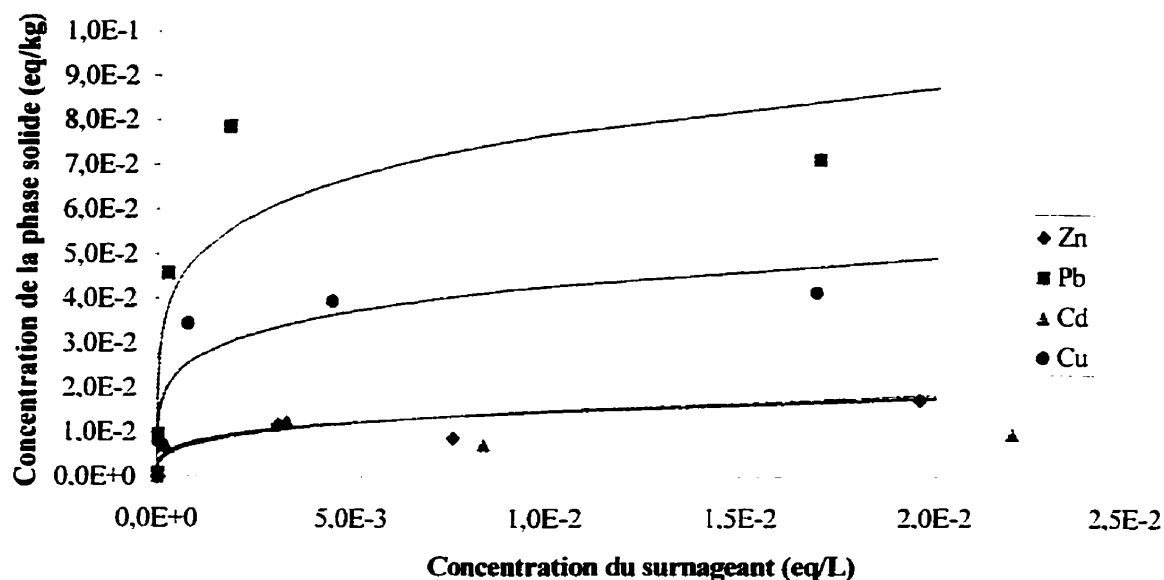


Figure 3.5 Isothermes de rétention des métaux lourds dans le sol IDA

Des isothermes de Freundlich ont été corrélés aux données expérimentales de rétention (figure 3.5). Ces derniers permettent de décrire la répartition non linéaire d'une espèce chimique entre les phases aqueuse et solide. L'isotherme de Freundlich est non spécifique en ce sens qu'il représente l'action conjointe de plusieurs mécanismes de rétention et qu'il suppose que les surfaces solides du sol possèdent un nombre infini de sites de rétention. Les essais de rétention ne visant pas à isoler un ou des mécanismes de rétention en particulier, l'isotherme de Freundlich a donc été choisi pour représenter les résultats. Rappelons l'équation de Freundlich :

$$C_s = K_F \cdot C_a^N \quad (3.2)$$

où C_s = concentration de l'espèce chimique retenue par la phase solide [M/M]

C_a = concentration aqueuse de l'espèce chimique [M/L³]

K_F = coefficient de répartition de Freundlich

N = coefficient de non linéarité.

Le tableau 3.6 présente les résultats de corrélation de l'isotherme de Freundlich aux résultats de rétention pour chaque métal lourd. La détermination des paramètres N et K_F est

significative pour Pb et Cu. Le Cd présente une N significatif et un K_F non-significatif. Le Zn présente des valeurs de N et K_F non-significatives. Les valeurs non-significatives pour Cd et Zn n'indiquent pas qu'elles sont fausses mais plutôt que la probabilité qu'elles soient vraies est moins élevée. Par exemple, la probabilité que N représente les valeurs expérimentales de rétention pour Zn est de 94%, alors que le niveau de signification fixé est de 95%.

Tableau 3.6 Paramètres des isothermes de Freundlich

Métal lourd	Coefficient N	Coefficient K_F	Coefficient de régression (R^2)
Pb	0.173 ($p^* = 0.009$)	0.218 ($p = 0.002$)	0.85
Cu	0.237 ($p = 0.006$)	0.131 ($p = 0.028$)	0.89
Cd	0.473 ($p = 0.024$)	0.178 ($p = 0.087$)	0.81
Zn	0.259 ($p = 0.060$)	0.049 ($p = 0.111$)	0.86

* : p est la probabilité d'une erreur de Type I, c.-à-d. de rejeter l'hypothèse que les résultats correspondent à un isotherme de Freundlich. Les résultats sont significatifs si $p < 0.05$ pour un intervalle de confiance de 95%.

Les résultats du tableau 3.6 servent à déterminer le coefficient de retard de Freundlich (R_F) pour ces métaux lourds. Ce coefficient décrit la rétention des métaux lourds par la phase solide du sol et sert lors de l'interprétation du retard généralement observé dans l'éluion des métaux lourds en conditions dynamiques par rapport à l'éluion d'un traceur caractérisant le mouvement de la phase aqueuse. Les R_F sont calculés et utilisés au chapitre IV. L'équation décrivant R_F est la suivante (Fetter, 1993) :

$$R_F = 1 + \frac{\rho K_F N C_a^{N-1}}{\theta} \quad (3.3)$$

où ρ = masse volumique du sol [M/L^3] = 2.15 g/cm^3 (volet II)

C_a = 2.5 (10^{-2}) eq/L (volet II, voir discussion ci-dessous)

θ = teneur en eau volumique du sol [L^3/L^3] = valeurs présentées au tableau 4.6.

La concentration de travail choisie pour les essais en colonne de sol et cinétiques a été de 2.5 (10^{-2}) eq/L. Ce choix a été effectué afin de rencontrer les conditions suivantes :

- Être suffisamment élevée pour produire une concentration résiduelle en solution détectable

lors des essais en colonne, c.-à-d. pour permettre une élution mesurable.

- Produire une concentration dans la phase solide du sol correspondant à une concentration aqueuse stable qui se trouve à l'intérieur des limites d'un plateau de rétention afin que la capacité de rétention du sol IDA en colonnes de laboratoire soit indépendante des variations de la concentration aqueuse de métaux. Ceci est nécessaire afin d'éviter des problèmes d'interprétation de la rétention métallique en colonnes puisque dans ces conditions la concentration aqueuse des métaux peut varier selon la profondeur de migration atteinte.

3.2.6 Protocoles expérimentaux

3.2.6.1 Phase II/Volet I – Essais en colonne de laboratoire à débit fixe

Une fois le NAPL résiduel en place, les essais se sont déroulés en deux parties. Notons que l'infiltration de la phase aqueuse dans les colonnes de sol s'est effectuée de bas en haut à débit fixe à l'aide d'une pompe péristaltique. Premièrement, des traçages au bromure ont été effectués afin de caractériser l'écoulement aqueux. Ensuite, une solution métallique a été introduite dans les colonnes de sol. Dans les deux cas, le débit de pompage a été fixé à 0.083 cm³/sec, soit un débit inférieur à celui utilisé pour le déplacement du NAPL afin d'éviter de provoquer une mobilisation supplémentaire du NAPL résiduel. L'éluat a été échantillonné en sortie de colonne à chaque 0.1 volume des vides (Vv) pour les traçages et à chaque 0.5 Vv pour les percolations métalliques. Les échantillons ont tous été filtrés à 0.45 µm et ceux des percolations métalliques ont été acidifiés. Le bromure a été analysé par chromatographie ionique en phase liquide tandis que les métaux lourds ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

3.2.6.2 Phase II/Volet II – Essais en colonne de laboratoire à charge fixe

Comme dans le volet I, l'écoulement aqueux et le transfert des métaux ont été étudiés. L'écoulement aqueux dans les colonnes de sol a d'abord été caractérisé par l'injection en créneau d'un traceur (Br⁻) et le suivi de la concentration éluee. Pour ce faire, un volume de solution traçante équivalent au volume des vides correspondant à chaque condition (i.e. V_{R+25}, V_{R+0}, V_{R-30}, V_{INISAT} et V_{INISEC}) a été injecté et le volume élué a été suivi dans le temps. Un

échantillon de 20 mL a été prélevé à chaque 0.2 Vv pour les trois premiers Vv, puis à chaque 0.33 Vv pour les 4^e et 5^e Vv et finalement à chaque 0.5 Vv pour les 6^e et 7^e Vv. Les échantillons ont été analysés pour la concentration en ion bromure qui a ensuite été normalisée par rapport à la concentration initiale de la solution infiltrante (C_0). La concentration en ion bromure a été mesurée à l'aide d'une sonde ionique spécifique calibrée entre 1 et 1000 mg/L. L'ion bromure a été analysé dans une matrice aqueuse de force ionique 0.01M. Les échantillons ont tous été filtrés à 0.45 μm .

La caractérisation du transfert des métaux lourds a été effectuée en injectant en continu la solution aqueuse de métaux lourds décrite à la section 3.2.2.5 et en effectuant le suivi dans le temps de la concentration de chaque métal dans l'éluat. L'échantillonnage de l'éluat a été effectué à chaque 0.5 Vv. La percolation de la solution de métaux s'est effectuée pendant 10 Vv. Les échantillons ont tous été filtrés à 0.45 μm et acidifiés. Les métaux lourds ont été analysés dans les échantillons d'éluat par spectrophotométrie d'absorption atomique.

3.2.6.3 PhaseII/VoletII - Cinétique de rétention

Une série d'expériences en réacteurs fermés a été effectuée afin de caractériser la cinétique de rétention des métaux lourds en contact avec le sol IDA. Ces essais ont été mis en place afin d'obtenir des informations quantitatives sur l'évolution de la concentration de métaux retenue par le sol IDA en fonction du temps dans un système optimal, c.-à-d. où toutes les surfaces actives sont en contact avec la solution de métaux. Les données obtenues ont ensuite servi de point de comparaison et d'éléments explicatifs de la rétention des métaux lourds observée en colonne où le temps de contact entre les métaux et le sol IDA est conditionné par l'écoulement de la phase aqueuse.

Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui décrit à la section 3.2.2.5 pour la détermination de la concentration opérationnelle de la solution de métaux. La proportion sol :solution est identique et la concentration de la solution de métaux correspond à celle utilisée pour les essais en colonnes, soit $2.5(10^{-2})\text{N}$. Une série de 39 suspensions sol :solution a été préparée, soit 13 suspensions triplicatas correspondant aux temps d'agitation suivants : 15, 30, 60, 120, 240, 420, 600, 1800, 3600, 7200, 18 000, 36 000 et 84 600 secondes (24 heures). Une fois ces temps d'agitation atteints, les suspensions sol :solution ont été filtrées à 0.45 μm puis les filtrats ont

été acidifiés avec du HNO₃ concentré. Les métaux lourds ont été analysés dans les filtrats par SAA.

3.2.7 Techniques analytiques et instrumentales

3.2.7.1 Phase I – Caractérisation des remblais urbains à contamination mixte

a) Préparation des échantillons

Pour l'ensemble des analyses géochimiques et la plupart des analyses géophysiques (excepté la granulométrie), les échantillons de sol ont été séchés à la température de la pièce, puis légèrement désagrégés à l'aide d'un mortier et tamisés à 2 mm. Les analyses de caractérisation géochimique ont été, pour la plupart, effectuées dans un délai d'environ 3 mois suivant l'obtention des échantillons de sol. Certaines analyses ayant été effectuées après ce délai, quelques résultats obtenus antérieurement ont été évalués de nouveau pour vérifier que les échantillons n'avaient pas subi de variations géochimiques majeures. Les résultats ont démontré que ce ne fut pas le cas.

En accord avec les directives du MEFQ (1995), les échantillons ont été conservés dans les contenants appropriés, soit : 1) en polypropylène (PP) ou en HDPE pour la plupart des analyses géochimiques inorganiques et géophysiques et 2) en verre pour les échantillons servant à l'analyse des paramètres organiques. Préalablement à chaque utilisation, la vaisselle nécessaire a été nettoyée avec une solution Dextran 5%, puis rincée avec de l'acide nitrique dilué et de l'eau déionisée.

b) Techniques analytiques pour la caractérisation physico-chimique des remblais

L'objectif principal de la caractérisation a été d'obtenir des indications sur les types et les quantités de contaminants organiques et inorganiques présents dans les échantillons. La caractérisation a aussi permis d'identifier et de quantifier certains éléments constitutifs des sols. Les détails des méthodes associées à ces deux analyses sont aussi présentés dans cette section.

Le tableau 3.7 présente la liste complète des paramètres mesurés lors de la caractérisation des échantillons de sol ainsi que les méthodes analytiques correspondantes. Tous les éléments métalliques (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn) ont été mesurés à l'aide d'un

spectromètre d'absorption atomique (SAA) de marque Perkin-Elmer (modèle 3110), après avoir été extraits des échantillons de sol à l'aide de digestions acides (acide nitrique, peroxyde d'hydrogène, et aqua-régia) selon le protocole établi par le Centre Saint-Laurent (1993).

Les hydrocarbures pétroliers C₁₀-C₅₀ et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été mesurés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) et d'un spectromètre de masse (SM) par un laboratoire externe.

Tableau 3.7a Liste des paramètres géochimiques descriptifs

Paramètre géochimique	Méthode et/ou instrument
PH	McGill GRC (1989); pH-mètre
Métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg) (mg/kg)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme
Fer (Fe) et manganèse (Mn) (mg/kg)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme
CaCO ₃ (solide) (% équivalent)	McGill GRC (1989); Titrage acide
C.O.T. (%m/m)	McGill GRC (1989); Digestion K ₂ Cr ₂ O ₇
Matière organique (%m/m)	1.72 x C.O.T.

Tableau 3.7b Liste des indicateurs de contamination

Contaminants métalliques	Méthode et/ou instrument	Contaminants organiques	Méthode et/ou instrument
Cadmium (Cd) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme	Hydrocarbures C ₁₀ -C ₅₀ (mg/kg)	Laboratoire externe; CPG-SM
Chrome (Cr) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme	HAP (mg/kg)	Laboratoire externe; CPG-SM
Cuivre (Cu) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme		
Plomb (Pb) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme		
Nickel (Ni) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme		
Zinc (Zn) (mg/kg) et (mg/L)	Centre Saint-Laurent (1993); SAA-flamme		

3.2.7.2 Phase I & Phase II/Volet I - Distribution géochimique des métaux lourds par extraction séquentielle sélective (ESS)

La distribution géochimique des métaux lourds dans les sols peut être évaluée analytiquement à l'aide de techniques d'extraction séquentielle sélective (ESS). De nombreuses méthodes d'ESS ont été proposées, mais selon la documentation scientifique, l'applicabilité de la méthode de Tessier et coll. (1979) a été démontré par de nombreuses études qui lui ont aussi servi de révision, de support et de complément (Belzile, Lecomte et Tessier, 1989 ; Clevenger, 1990 ; Gombert II, 1994 ; Yong, Galvez-Cloutier et Phadungchewit, 1993 ; Prusty et coll., 1994 ; Sahu et coll., 1994 ; Galvez-Cloutier, 1995 ; Masscheleyn et coll., 1996 ; Stone et Marsalek, 1996 ; Xiang et Banin, 1996 ; Dubé, 1997 ; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998b, 1998c). L'utilisation de l'ESS dans l'évaluation de la distribution géochimique des métaux lourds repose sur l'hypothèse postulant que les différentes fractions solides du sol participant à la rétention des métaux lourds peuvent être extraites de manière sélective par un ensemble de réactifs utilisés dans une séquence appropriée.

La distribution géochimique des éléments métalliques a été effectuée à des fins de caractérisation afin de déterminer les modes d'association initiaux de ces éléments avec la phase solide des sols. Pour ce faire, la technique d'extractions séquentielles sélectives (ESS) des métaux développée par Tessier et coll. (1979) a été employée.

Les surnageants de chaque extraction ont été séparés de la phase solide par centrifugation. Les concentrations des métaux lourds ont été analysées dans les surnageants de chaque extraction par SAA. Ceci a permis de déterminer les quantités respectives de métaux lourds associées à chacune des fractions géochimiques. L'ESS a aussi été utilisée lors de la phase II. Le détail de son utilisation dans ces circonstances est fourni dans la section portant sur ce volet.

3.2.7.3 Phase I - Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée de manière ponctuelle afin d'observer les phases métalliques présentes dans les remblais mixtes lors de la phase I. En préparation aux analyses par MEB, les échantillons de remblais ont été séchés à l'air, légèrement écrasés au mortier, tamisés à 2 mm, puis gardés sous vide. Des lames minces des échantillons ont

été fabriquées au Département de géologie et de génie géologique de l'Université Laval. Afin d'identifier les phases denses contenant les métaux lourds, ces lames minces ont été analysées en signal d'électrons rétrodiffusés. La composition chimique des phases analysées a été déterminée par spectrométrie à dispersion d'énergie.

3.2.8 Outils mathématiques

3.2.8.1 Phase II/Volets I&II – Calcul de la taille maximale des ganglions

Ce calcul s'effectue à l'aide des équations (2.19) et (2.20) présentées au chapitre II. Ces équations servent à déterminer des dimensions maximales horizontale et verticale respectivement. Les modèles conceptuel et expérimental développés dans la présente étude ne considèrent que la dimension longitudinale dans le sens de l'écoulement. Ainsi, afin de calculer la dimension maximale des ganglions en tenant compte des forces horizontales et verticales s'opposant au déplacement du NAPL, il s'agit de combiner les équations (2.19) et (2.20) comme suit:

$$L_{\max} \approx \frac{2\sigma_{e\text{NAPL}}}{r_t \cdot \left(g \cdot |\rho_{\text{NAPL}} - \rho_a| + \frac{\mu_e \cdot q}{k_e} \right)} \quad (3.4)$$

où μ_e = viscosité de l'eau [$\text{MT}^{-1}\text{L}^{-1}$] = $1.12 (10^{-3}) \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$

k_e = perméabilité relative à l'eau [L^2] = voir tableau 4.2 au chapitre IV

r_t = rayon d'entrée des pores [L] = $197 \mu\text{m} = d_{50}/2$

ρ_{NAPL} = densité du NAPL [ML^{-3}] = voir tableau 3.5

g = accélération gravitationnelle [LT^{-2}] = $9.81 \text{ m}/\text{s}^2$

$\sigma_{e\text{NAPL}}$ = tension interfaciale eau-NAPL [MT^{-2}] = $36 (10^{-3}) \text{ N}/\text{m}$ (Munson et coll., 1990)

Ce calcul permet une estimation de la taille maximale des ganglions de NAPL et repose sur plusieurs hypothèses de calcul et d'estimation. Une telle hypothèse est le rayon d'entrée des pores, r_t . Ce dernier est généralement déterminé par des relations empiriques nécessitant la connaissance du diamètre moyen des grains (d_{50}) et de l'arrangement géométrique des particules (Hunt et coll., 1988). L'arrangement géométrique des particules étant extrêmement difficile à caractériser, $d_{50}/2$ a été utilisé pour r_t . L'utilisation de cette valeur surestime la dimension

maximale des ganglions, car en réalité le NAPL doit aussi être déplacé des conduits connectant les pores, ces conduits ayant un rayon plus faible. Toutefois, il a été jugé raisonnable d'effectuer une estimation conservatrice à partir d'une valeur mesurée que de présumer d'un arrangement des particules sans fondement expérimental. Les estimations des paramètres de densité et de viscosité de l'eau ont été faites à partir des valeurs communément rapportées dans les monographies de mécanique des fluides, de même que la tension interfaciale eau-NAPL pour des huiles moteurs semblables aux NAPL utilisés. Ces hypothèses et estimations sont donc considérées comme telles dans les travaux présentés, mais il reste qu'elles ont toutes un fondement raisonnable dans la documentation scientifique ou l'expérimentation.

3.2.8.2 Phase II/Volet II - Modélisation des écoulements

a) Méthode des moments

La méthode des moments a été utilisée pour effectuer une analyse préliminaire des courbes de restitution du traceur afin d'évaluer la qualité du traçage. Pour ce faire, deux paramètres ont été évalués, soit le bilan massique et le facteur de retard, R. Ces deux paramètres sont évalués à l'aide de la méthode des moments (Jury et Roth, 1990 ; Gabriel, 1998). Les moments (équation 3.5) sont calculés à l'aide d'une application Mathcad6+ développée au Laboratoire d'études des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) de Grenoble. Le bilan massique (BM) est calculé en comparant le moment d'ordre zéro des courbes de restitution du traceur avec le temps d'injection de ce dernier (équation 3.6). Le moment de premier ordre quand à lui sert à calculer le centre de masse des courbes de restitution qui est relié au temps de séjour moyen du traceur (E) par l'équation (3.7). Le facteur de retard est ensuite calculé à l'aide de l'équation (3.8). Notons que ce dernier paramètre sera appelé facteur de correction (FC) dans la présente étude afin de la distinguer du coefficient de retard (R) caractérisant le ralentissement de l'élution des solutés réactifs causé par leur répartition entre les phases solide et liquide.

$$M(t^N) = \int_0^{\infty} t^N \frac{c(t)}{c_0} dt \quad (3.5)$$

$$BM = \frac{M(t^0)}{\delta t} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{c(t)}{c_0} dt}{\delta t} \quad (3.6)$$

$$E = \frac{M(t^1)}{M(t^0)} \quad (3.7)$$

$$FC = \frac{E - \frac{\delta t}{L}}{\frac{L}{v}} \quad (3.8)$$

où δt est le temps d'injection du traceur, L , la longueur de la colonne de sol et v , la vitesse d'écoulement interstitiel.

b) Modèles

Les courbes de traçage ont été modélisées par calage de solutions analytiques des modèles de transport de soluté convectif-dispersif classique (CD) et de non-équilibre physique (communément appelé mobile-immobile ou MIM). Les solutions analytiques et les conditions initiales et aux limites utilisées sont présentées dans Toride et coll. (1993). Le calage des solutions analytiques a été effectué à l'aide d'une application *Mathcad6+* développée au LTHE de Grenoble. Rappelons les modèles CD (équation 3.9) et MIM (équations 3.10 et 3.11):

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.9)$$

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} - \lambda(C_m - C_{im}) \quad (3.10)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \lambda(C_m - C_{im}) \quad (3.11)$$

où θ est la teneur en eau; C est la concentration aqueuse du soluté; D est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinale; q est le flux darcien; α est le coefficient de transfert

mobile-immobile. Les indices m et im font référence aux zones mobile et immobile décrites par le modèle MIM. Aucun indice réfère à un transport CD.

Les conditions initiales et imposées aux limites pour le développement de l'application *Mathcad6+* sont les suivantes (Hébrard-Labit, 1998) :

Modèle CD

Condition initiale

Concentration nulle de soluté au temps, $t = 0$: $C(z,0) = 0$

Conditions aux limites

Condition de continuité à l'infini : $\frac{\partial C}{\partial z}(+\infty, t) = 0$

Condition de flux à $z = 0$:

$$qC - D\theta \frac{\partial C}{\partial z} = qC_0 \quad \text{si } t \leq \delta t$$

$$qC - D\theta \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{si } t \geq \delta t$$

Modèle MIM

Condition initiale

Concentration nulle de soluté au temps, $t = 0$: $C_{im}(z,0) = C_m(z,0) = 0$

Conditions aux limites

Condition de continuité à l'infini : $\frac{\partial C_{im}}{\partial z}(+\infty, t) = \frac{\partial C_m}{\partial z}(+\infty, t) = 0$

Condition de flux pour C_m à $z = 0$:

$$qC_m - D_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = qC_0 \quad \text{si } t \leq \delta t$$

$$qC_m - D_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = 0 \quad \text{si } t \geq \delta t$$

Le modèle CD considère que l'étalement du soluté autour du front convectif est dû à la dispersivité inhérente du milieu poreux. Dans le modèle CD, l'étalement du soluté est représenté par un seul paramètre appelé coefficient de dispersion hydrodynamique, D . Ce paramètre est relié à la vitesse de convection par une relation linéaire, soit $D = \alpha \cdot (q/\theta)$ où α [L] est la dispersivité du milieu.

Le modèle MIM considère que ce même étalement du soluté peut être représenté en partie par la dispersion dans les zones mobiles, $D_m = \alpha \cdot (q/\theta_m)$, et en partie par un coefficient de transfert de masse entre les zones mobiles et les zones immobiles (Roth, 1996). Le transfert de masse entre θ_m et θ_{im} est considéré comme diffusif et le taux de transfert donné par une cinétique de premier ordre dont la constante de proportionnalité, $\lambda [T^{-1}]$, est appelée coefficient de transfert. Ainsi, dans le modèle MIM, l'étalement du soluté est décrit par D_m et λ , ce dernier paramètre rendant compte explicitement de l'hétérogénéité de l'écoulement (Roth, 1996). Notons finalement que, comme le modèle CD, le modèle MIM est valide pour un milieu poreux continu (voir chapitre II) au sein duquel les zones mobiles et immobiles sont distribuées uniformément.

Le modélisateur peut choisir le modèle CD ou le modèle MIM comme représentation de son modèle physique en fonction de certains critères. Ce choix peut se baser, comme dans la présente étude, sur une utilisation comparative des deux modèles. Le choix s'effectue alors en comparant l'erreur de calage entre les courbes théoriques produites par chaque modèle et les courbes de traçage expérimentales. Cette méthode comparative est particulièrement utile dans les cas où le nombre de Peclet (Pe) est inférieur à 10. Dans ces cas, le modèle CD produit des courbes d'élution théoriques asymétriques qui peuvent, qualitativement, se superposer aux courbes expérimentales obtenues pour un milieu hétérogène. Une mesure de l'erreur de calage permet alors de déterminer de manière quantitative la représentation la plus adéquate du système physique. Pour des $Pe > 10$, une caractérisation physique du milieu poreux par granulométrie et porométrie ainsi que l'allure des courbes traçage permettent d'estimer l'homogénéité ou l'hétérogénéité de l'écoulement et justifier le choix du modèle. La méthode comparative reste toutefois, lorsqu'elle est appuyée par une caractérisation du milieu poreux, la manière de procéder la plus rigoureuse.

c) Calcul des Temps de Séjour Caractéristiques (TSC)

La connaissance des différents temps caractéristiques du séjour du soluté dans la colonne de sol permet de comparer les effets relatifs à la dispersion hydrodynamique, la convection par l'eau mobile et le transfert de masse entre les zones mobile et immobile. Les temps caractéristiques définis par Sardin et coll. (1991) sont présentés au tableau 3.8.

Tableau 3.8 Définition des TSC

TSC	Définition
Convection du soluté dans l'eau mobile (t_m) ou temps de séjour hydraulique	$t_m = L \cdot \theta_m / q$ (3.12)
Transfert diffusif du soluté entre les zones mobiles et immobiles (t_M)	$t_M = \theta_{im} / \lambda$ (3.13)
Séjour moyen (\bar{t}_s) du soluté dans le domaine d'écoulement	$\bar{t}_s = L \cdot \theta / q = (L/q) \cdot (\theta_m + \theta_{im}) = t_m \cdot (1 + K_{im})$ (3.14)
Dispersion hydrodynamique dans l'eau mobile (t_D)	$t_D = t_m / Pe$ (3.15)

où q = flux darcién [L/T]

L = longueur du domaine d'écoulement [L]

θ_m = proportion d'eau mobile [L^3/L^3].

θ_{im} = proportion d'eau immobile [L^3/L^3]

λ = coefficient d'échanges diffusifs [T^{-1}].

$K_{im} = \theta_{im} / \theta_m$

θ = teneur en eau totale = $\theta_m + \theta_{im}$ [L^3/L^3].

$Pe = (q \cdot L) / (\theta_m \cdot D)$ = nombre de Peclet

$D = \alpha \cdot q / \theta_m$ = coefficient de dispersion hydrodynamique [L^2/T].

Il est aussi nécessaire d'introduire une définition de la variance (σ^2) de la distribution des temps de séjour (DTS), cette dernière correspondant à la courbe d'éluion du soluté. La variance caractérise l'étalement de la DTS. Ainsi, selon Sardin et coll. (1991), la variance réduite de la DTS (σ'^2) est définie par :

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} \cdot (1 - e^{-Pe}) + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_M}{\bar{t}_s} \quad (3.16)$$

Sardin et coll. (1991) mentionnent que pour $Pe > 5$, l'équation précédente peut être approchée par l'équation suivante :

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_M}{\bar{t}_s} \quad (3.17)$$

Cette approximation est valide pour les conditions expérimentales, puisque les Pe calculés sont tous supérieurs à 5 (tableau 4.10). Il est maintenant possible d'introduire le temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique du soluté (t_D), défini au tableau 3.8 (éq. (3.15)), car le rapport de la convection à la dispersion hydrodynamique, soit le nombre de Peclet, est égal au rapport des temps caractéristiques de ces deux mécanismes. Ainsi, selon Sardin et coll. (1991),

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2} = \frac{2t_D}{t_m} + \frac{2K_{im}}{1+K_{im}} \frac{t_M}{\bar{t}_s} = \frac{2}{t_m} (t_D + t_M') \quad (3.18)$$

où

$$t_M' = \frac{K_{im}}{(1+K_{im})^2} t_M \quad (3.19)$$

Sardin et coll. (1991) présentent l'interprétation des processus d'étalement de la DTS selon les valeurs des TSC. Ceux calculés pour la présente étude sont présentés au tableau 4.10. Ainsi, lorsque $t_M' \gg t_D$, le transfert diffusif du soluté entre θ_m et θ_{im} est le processus dominant l'étalement de la DTS. La DTS s'élargit et devient asymétrique. De plus, lorsque $t_M \gg t_m$, la DTS est très asymétrique avec un pic serré situé à $t = t_m$ et une longue traînée. Par contre, lorsque $t_M' \ll t_D$, la dispersion hydrodynamique devient alors le processus dominant. La DTS est plus symétrique et cette symétrie augmente avec Pe . Finalement, $t_M' \approx t_D$ représente la limite entre la dispersion hydrodynamique et le transfert diffusif. La DTS peut alors perdre sa symétrie et commencer à s'élargir si $t_M' \geq t_D$ ou, inversement, gagner en symétrie si $t_M' \leq t_D$. Ainsi, les paramètres t_M'/t_D et t_M'/t_m permettent de déterminer le degré d'hétérogénéité de l'écoulement en décrivant l'asymétrie de la DTS.

Notons aussi que lorsque $t_M' \gg t_D$, les réactions entre les solutés et les surfaces actives sont limitées par le taux de transfert diffusif entre θ_m et θ_{im} et ce, que ces réactions soient instantanées ou possédant une cinétique propre. Par ailleurs, lorsque $t_M' \ll t_D$, l'accès du soluté aux surfaces actives est uniquement fonction du processus de dispersion hydrodynamique et il est supposé que l'hypothèse d'équilibre local (« local equilibrium assumption » ou LEA) est valide. Ainsi, les réactions instantanées ne sont plus limitées et celles possédant une cinétique sont

limitées par le temps de séjour hydraulique.

3.3 Contrôle et assurance de la qualité

Un programme de contrôle et d'assurance de la qualité des résultats a été établi d'après Galvez-Cloutier (1995) et les directives du MEFQ (1995). Ce programme comprend 1) l'utilisation d'eau distillée-déionisée et de produits chimiques de haute qualité (grade réactif), 2) l'utilisation de duplicatas ou de triplicatas et de blancs matriciels pour chaque échantillon analysé. La minimisation d'interférences pour les analyses de SAA a été assurée par l'utilisation d'une lampe de correction au deutérium.

Lors d'essais en triplicatas, la nécessité de rejeter des valeurs extrêmes a été évaluée statistiquement pour un intervalle de confiance de 95% selon la méthode de l'AWWA-APHA (1989). La valeur moyenne des triplicatas a été déterminée ainsi que l'écart-type des valeurs obtenues. Le coefficient de variation obtenu pour les triplicatas a été calculé par le rapport de l'écart-type sur la valeur moyenne. Selon le MEFQ (1995), le coefficient de variation, ou erreur relative, doit être inférieur à 30% pour la caractérisation chimique des sols contaminés. Les coefficients de variation obtenus pour l'ensemble des analyses de caractérisation effectuées lors de la présente étude sont tous inférieurs à 30% (plus de 90% des coefficients de variation sont inférieurs à 10%). Les coefficients de variation élevés sont principalement reliés à l'analyse de triplicatas moins homogènes. Cette variabilité des triplicatas est principalement survenue lors de l'analyse d'échantillons dont les valeurs mesurées étaient proches de la limite de détection de la méthode.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Phase I – Modèle conceptuel

Cette section présente le modèle conceptuel résultant du relevé bibliographique et de l'analyse de l'inventaire GERLED/GERSOL de 2000 (MEFQ, 2000). Les résultats de la caractérisation des échantillons de remblais urbains mixtes sont aussi présentés afin d'illustrer la contamination mixte des terrains et de justifier certains choix conceptuels, notamment concernant la nature et l'historique de la contamination.

Le modèle conceptuel du système sol-NAPL-métaux présenté ici est une illustration des hypothèses de travail énoncées au chapitre II. Ce modèle a ensuite été vérifié et mesuré par expérimentation tel que présenté aux sections 4.2 et 4.3.

Le modèle conceptuel est représenté de manière schématique aux figures 4.3 et 4.4. On remarque d'abord que ce modèle se situe à la fois aux échelles macroscopique et microscopique, c'est-à-dire qu'il tient compte des mécanismes d'interaction entre les différentes phases et composantes du milieu poreux (échelle microscopique) ainsi que de la représentation de ce dernier par des paramètres moyens (échelle macroscopique). Le modèle conceptuel est aussi principalement un modèle hydrodynamique. Il considère que l'influence du NAPL résiduel se manifeste principalement par un détournement de la phase aqueuse vers des séquences de pores plus conductrices et/ou par un obstacle physique au transfert diffusif des solutés vers les sites de rétention, ce qui réduit le temps et la surface de contact sol :solution. D'autre part, le modèle

conceptuel inclut des aspects géochimiques en considérant la rétention des métaux lourds dans la mesure où celle-ci se manifeste principalement dans les zones microporeuses, au sein desquelles les différents mécanismes de rétention interviennent (c.-à-d. précipitation, adsorption, complexation, échange ionique).

4.1.1 Contaminants et historique de contamination

Le modèle conceptuel vise à présenter les éléments et les relations décrivant les interactions entre les métaux lourds et les hydrocarbures pétroliers dans les sols et ce, du point de vue du transfert des métaux lourds. Tel qu'énoncé dans les hypothèses de travail (voir chapitre II), ces interactions résultent de modifications, par les NAPL résiduels, des éléments structuraux du sol (ex. le réseau poreux) qui contrôlent le transfert des métaux lourds par la phase aqueuse.

Les hypothèses stipulent que les NAPL résiduels modifient la structure du sol en altérant la configuration du réseau poreux participant à l'écoulement aqueux ainsi que l'accessibilité des surfaces solides. Il est aussi présumé que le résultat de ces modifications sur le transfert des métaux lourds dépend des conditions initiales du système, particulièrement de l'état physique (c.-à-d. solide ou aqueux) de ces derniers ainsi que de l'historique de la contamination, c.-à-d. lequel des contaminants, NAPL ou métaux, s'est infiltré dans le sol en premier lieu. La structure du sol et la mouillabilité des surfaces ont aussi une influence importante sur le rôle joué par le NAPL résiduel car elles déterminent son emprisonnement au sein du réseau poreux.

À plus long terme, il sera possible de construire un modèle conceptuel permettant de tenir compte de ces différents paramètres et de leurs relations. Toutefois, dans le cadre de cette étude, il a été nécessaire de restreindre la choix des variables à des fins d'analyse expérimentale. Il a donc été nécessaire de poser des hypothèses supplémentaires et des simplifications quant à la nature des contaminants et à l'historique de contamination. Ces dernières sont les suivantes :

- 1- Les métaux lourds pénètrent dans le sol suite à l'infiltration des NAPL pétroliers et leur emprisonnement à saturation résiduelle.** Cet énoncé *a priori* définit l'historique de contamination. Cet historique de contamination peut se produire en réalité, par exemple, lorsque des activités de récupération et d'entreposage métallique ont lieu sur un terrain industriel autrefois occupé par des sources de contamination organique (ex. industrie

pétrolière, entreposage de produits pétroliers). Sur les sites urbains mixtes, l'occupation successive ou simultanée des terrains par des sources de contamination organique et inorganique (voir chapitre I) rend difficile l'évaluation de l'historique de contamination. De plus, l'historique de contamination est spécifique à chaque site. Ainsi, dans la présente étude, une séquence chronologique d'événements de contamination a été fixée telle que définit plus haut, car l'étude de l'influence de l'historique de contamination était hors du cadre de l'étude. Par contre, il sera nécessaire d'évaluer le rôle de cette dernière dans les interactions NAPL-métaux au cours d'études futures (voir section 5.3).

- 2- **Les métaux lourds pénètrent dans le sol dissous dans la phase aqueuse.** Ceci représente potentiellement deux situations : 1) le déversement de résidus liquides contenant des métaux lourds et 2) la solubilisation par altération de formes solides de métaux lourds présentes dans le sol. Cette deuxième situation peut se présenter sur le terrain, tel que souligné à la section 4.1.1.1 par l'observation de formes solides de métaux altérées retrouvées dans les remblais mixtes. Il est donc présumé que les NAPL résiduels ont une influence sur le transfert des métaux lourds à partir du moment où ceux-ci sont dissous dans la phase aqueuse et transportés par cette dernière.

4.1.1.1 Caractérisation des remblais contaminés mixtes

La caractérisation de remblais mixtes a permis de supporter les choix conceptuels effectués quant à la nature des contaminants, leur état physique et l'historique de contamination. Les paramètres descriptifs et indicateurs de contamination des remblais T1 et T2 sont présentés aux tableaux B.1 et B.2 présentés en annexe. Les deux terrains présentent des valeurs similaires pour la plupart de leurs caractéristiques physico-chimiques. Leur pH est légèrement alcalin (7.9-8.8) et la présence de quantités importantes de carbonates solides (12.9–20.4 % CaCO_3 équivalent) dans les échantillons des deux terrains permet de supposer qu'ils présentent un fort pouvoir tampon face à l'acidification.

La quantité de matière organique est plus variable. Les échantillons T1-2 et T1-3 présentent une teneur en matière organique de l'ordre de 3.9%. Par contre, l'échantillon T1-1 et l'ensemble des échantillons du terrain T2 présentent des teneurs en matière organique nettement supérieures à ces valeurs, soit de 9.5%-13.6%, ce qui souligne la présence d'une contamination organique.

Les deux terrains présentent une granulométrie similaire pour la fraction granulaire inférieure à 1 cm. Les granulométries des échantillons sont présentées en annexe aux figures B.1 et B.2. La répartition des fractions granulaires correspondant aux normes ASTM est présentée au tableau B.1. Les échantillons des terrains T1 et T2 sont classés en tant que sables limoneux contenant peu de particules argileuses.

Les concentrations de six des métaux lourds de la liste des contaminants métalliques du MEFQ ont été déterminées, soit pour Cd, Cu, Cr, Pb, Ni et Zn. Les paramètres organiques analysés ont été la concentration des hydrocarbures C₁₀-C₅₀, qui constitue un paramètre intégrateur de la contamination organique, et les concentrations des 21 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de la liste du MEFQ. Les concentrations individuelles des HAP sont présentées au tableau B.2 en annexe. Les concentrations en HAP totaux sont présentées au tableau B.1 en annexe. Notons aussi qu'une étude de caractérisation préliminaire de T2 avait été mandatée par la Ville de Québec. Les résultats de cette étude sont présentés à l'annexe C.

La caractérisation de la contamination montre des taux de contamination différents pour les deux terrains, ce qui reflète directement la nature des utilisations dont ils sont ou ont été l'objet. Ainsi, le terrain T2 montre des niveaux de contamination métallique et organique nettement supérieurs au terrain T1 dus à la forte exploitation industrielle dont il a été l'objet. Tous les métaux lourds analysés dans les échantillons T2 excèdent leurs critères C respectifs du MEFQ. En ce qui concerne T1, la plupart des métaux lourds analysés se retrouvent à des niveaux se situant entre les critères B et C, certains métaux étant même inférieurs au critère A. De plus, le Cd est absent des échantillons du terrain T1.

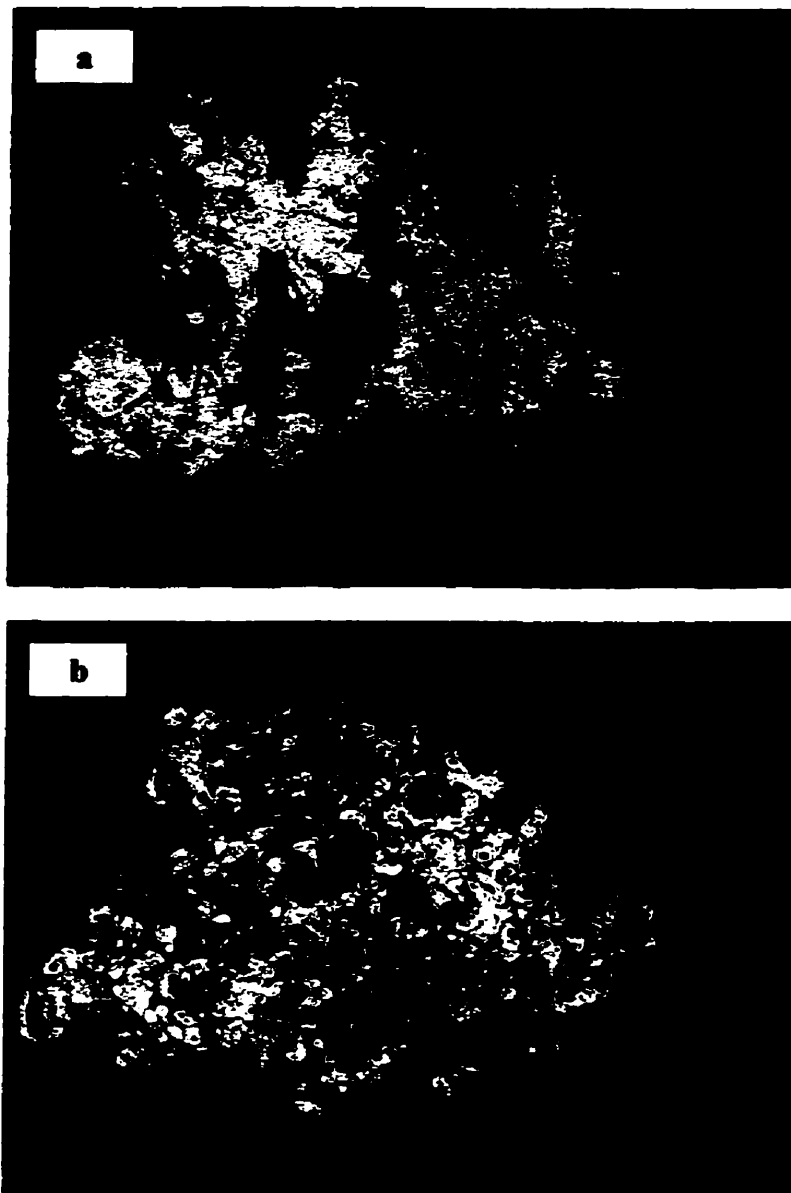


Figure 4.1 a) Particule d'alliage Pb-Cu-Zn; b) Particule d'alliage Pb-Cu-Zn altérée

L'échantillon T2-2, présentant les niveaux de contamination les plus élevés, a été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par ESS afin d'identifier les formes géochimiques de métaux lourds présentes. Les figures 4.1a-b montrent des particules d'alliage Pb/Cu/Zn. Certaines de ces particules sont fortement altérées (figure 4.1b) ce qui laisse présumer que les métaux lourds sont dissous par les flux aqueux sur le terrain.

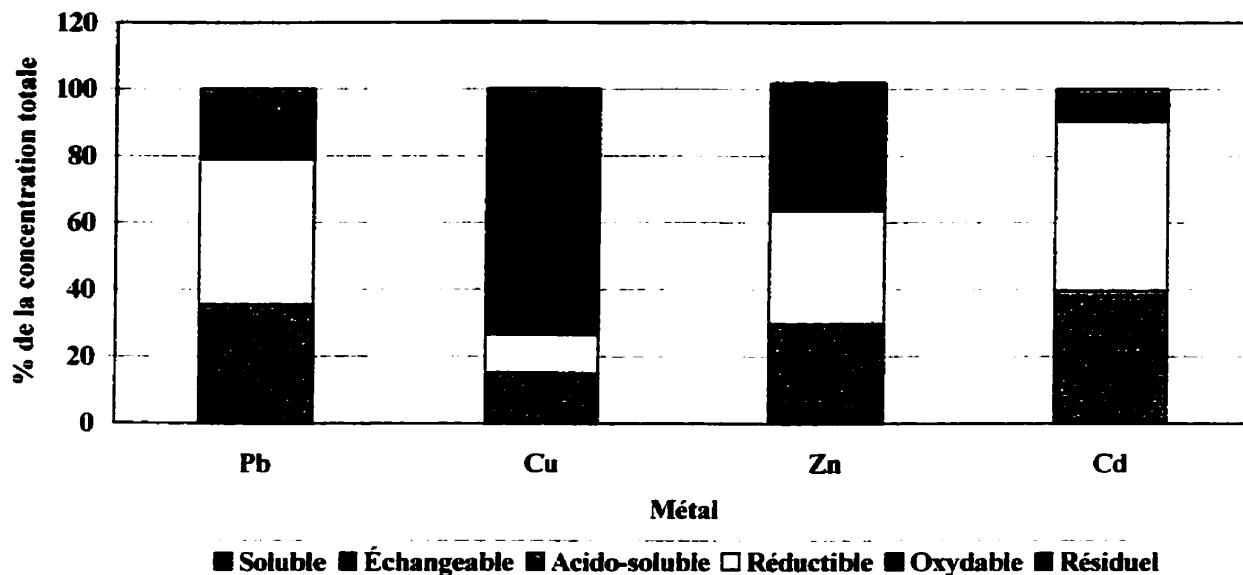


Figure 4.2 Distribution géochimique des métaux lourds dans le remblai T2-2

Les résultats d'ESS présentés à la figure 4.2 montrent d'ailleurs que pour chaque métal lourd, une proportion importante de leur masse totale est associée aux phases acido-solubles et présentent ainsi un potentiel de solubilisation pour des conditions légèrement acides (pH 5). De telles conditions d'acidité du flux aqueux infiltrant peuvent être obtenues sur le terrain, le pH de l'eau de pluie variant de 3.5 à 6 (Stumm et Morgan, 1996). Notons toutefois que les métaux lourds ne se retrouvent pas dans l'eau interstitielle extraite des échantillons (voir tableau B.1). L'importante teneur en carbonates solides laisse présumer qu'ils ont atténué le transport métallique, notamment par leur action tampon face à l'acidification du milieu et leur action de rétention des métaux par (co-)précipitation et/ou adsorption (Dubé et Galvez-Cloutier, 1998; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998b). Les résultats d'ESS montrent aussi une rétention importante par des phases réductible, parmi lesquelles on retrouve les (hydr-)oxydes de Fe et de Mn. Ainsi, les métaux lourds relargués dans l'eau interstitielle ont rapidement été retenus par les constituants actifs de la phase solide. Le modèle conceptuel assume que les NAPL résiduels peuvent altérer ce potentiel d'atténuation naturelle en modifiant les conditions hydrodynamiques au sein du milieu poreux. Les résultats de caractérisation des échantillons de remblais T1 et T2 ne permettent pas de supporter directement cette hypothèse, car ces échantillons ont été remaniés et déstructurés. Le modèle physique expérimental a donc été utilisé à cette fin.

Pour la contamination organique, la situation est similaire. Le terrain T2 présente une contamination en hydrocarbures C₁₀-C₅₀ et en Huiles et Graisses Minérales (H&GM) largement supérieure au critère C du MEFQ, alors que pour T1, la contamination en hydrocarbures C₁₀-C₅₀ est de niveau A-B. En ce qui concerne les HAP, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b,k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène sont présents en concentrations se situant dans la plage B-C alors que les autres HAP montrent des concentrations dans la plage A-B. Considérant la faible solubilité aqueuse de ces composés et la présence d'une phase organique non miscible (C₁₀-C₅₀), il est possible de supposer que les HAP sont associés à cette dernière.

La caractérisation des terrains T1 et T2 a donc permis de constater qu'ils présentent tous deux une contamination mixte par les hydrocarbures pétroliers et les métaux lourds. Les inventaires GERLED et GERSOL de 2000 ont confirmé ces analyses. Les deux terrains caractérisés y sont répertoriés et les contaminants qui y sont indiqués regroupent les métaux lourds ainsi que les paramètres organiques analysés. Ce type de contamination est représentatif du deuxième type de contamination en importance dans les inventaires GERLED et GERSOL, soit la contamination mixte avec métaux (MIXM). Notons aussi que 69% des terrains MIXM présentent une contamination organique composée en partie ou en totalité d'hydrocarbures pétroliers. Le modèle conceptuel présenté ici et basé sur la présence conjointe de métaux lourds et d'hydrocarbures pétroliers est donc représentatif d'une part importante de l'ensemble des sols contaminés quant à la nature des contaminants.

De plus, la caractérisation des remblais mixtes a permis de supporter les choix effectués pour la représentation de l'historique de contamination et de l'état physique des contaminants par le modèle conceptuel. D'une part, les contaminants organiques sont principalement constitués d'huiles et graisses minérales peu volatiles, persistantes et non miscibles. D'autre part, bien que les métaux lourds soient associés à la phase solide et à des particules d'alliages métalliques, ils présentent un potentiel de relargage dans la phase aqueuse pour des conditions d'altération chimique probable sur le terrain. Ainsi, il est possible que des métaux lourds soient dissous dans la phase aqueuse par altération chimique de la phase solide et que les contaminants organiques présents affectent leur transport aqueux et leur transfert subséquent vers d'autres surfaces solides.

4.1.2 Structure du sol et hydrodynamique

Cette étude s'insère dans une thématique générale de recherche sur l'hétérogénéité de l'écoulement aqueux et son effet sur le transfert des métaux lourds, qui est poursuivie conjointement par le laboratoire d'environnement du Département de génie civil de l'Université Laval et du Laboratoire des sciences de l'environnement de l'ENTPE. La structure du sol jouant un rôle direct dans l'hétérogénéité de l'écoulement, le modèle conceptuel utilisé présente un sol possédant une structure hétérogène à porosités multiples. Elle est composée d'un réseau macroporeux permettant un écoulement préférentiel de la phase aqueuse et d'un réseau microporeux dans lequel la phase aqueuse est considérée peu mobile en comparaison de celle contenue dans les macropores. Tel que mentionné précédemment (voir chapitre II), l'écoulement préférentiel et la présence de macropores sont des phénomènes courant dans les sols de surface (Beven et Germann, 1982; Flury, 1996).

La structure hétérogène du sol affecte l'écoulement aqueux et le transport des solutés. Par exemple, une proportion importante de la phase aqueuse s'écoulera préférentiellement par les zones de plus forte perméabilité. L'hétérogénéité structurale se traduit donc en une hétérogénéité hydrodynamique définie par des zones d'écoulement différentes. Une conceptualisation communément utilisée pour un tel système est le modèle d'écoulement mobile-immobile (MIM) dont il a été question au chapitre II. Ce modèle divise l'écoulement aqueux en un écoulement rapide à travers un réseau poreux hautement perméable et parallèlement en un écoulement lent ou immobile à travers des zones de plus faible perméabilité. La répartition du flux aqueux entre les flux rapides et lents est fonction des taux d'infiltration et des conditions de saturation. Ce type d'hétérogénéité peut influencer l'écoulement à différentes échelles. À l'échelle du terrain (mégascopique), cette hétérogénéité peut se manifester par des zones de matériau poreux de perméabilité plus élevée que le matériau environnant (ex. lentilles de sable grossier dans une formation de sable fin). À l'échelle microscopique, cette hétérogénéité se révèle à travers des variations mineures dans la granulométrie ou la texture et peut quand même influencer l'écoulement à l'échelle macroscopique par plus d'un ordre de grandeur (Freeze and Cherry, 1979). L'écoulement et le transport des solutés sont décrits dans le modèle conceptuel par les équations 2.9 et 2.10 qui constituent le modèle mathématique MIM. La figure 4.3a représente l'hétérogénéité structurale et hydrodynamique du sol sain, c.-à-d. stérile en NAPL résiduel.

4.1.3 NAPL résiduel

La mouillabilité d'un sol pour les différents fluides qui le traverse (eau, NAPL, air) est un concept permettant de comprendre comment le NAPL résiduel occupe et modifie le réseau poreux. Le chapitre II présente les différents types de mouillabilité et leur influence sur l'emprisonnement du NAPL résiduel. Dans le modèle conceptuel, la mouillabilité du sol est définie par la saturation hydrique du sol au moment de l'infiltration du NAPL. La minéralogie des surfaces intervient aussi dans la mouillabilité du sol (voir chapitre II) mais n'est pas explicitement considérée par le modèle conceptuel présenté ici, car la mouillabilité n'a pas été quantifiée dans le cadre de la présente étude. Le modèle conceptuel pourra ainsi être affiné afin de tenir compte de la mouillabilité lors de travaux futurs.

Le modèle conceptuel considère deux cas limites de saturation hydrique permettant de déterminer la mouillabilité initiale du sol pour le NAPL et ainsi pouvoir présumer du mécanisme dominant l'emprisonnement du NAPL résiduel. Un premier cas est celui où le sol est initialement saturé en eau, soit $\theta_{ini} = n$. Le NAPL est alors non-mouillant et emprisonné sous forme de ganglions par instabilité capillaire dans les pores (voir chapitre II). Le second cas considère que $\theta_{ini} = 0$ et que le NAPL est le fluide mouillant. Selon la théorie, le fluide mouillant est emprisonné dans les micropores et forme des films sur les surfaces solides. L'eau se trouvera alors confinée au centre des macropores. La figure 4.3b représente la structure et les conditions hydrodynamiques du sol telles que modifiées par la présence de NAPL résiduel. Cette représentation conceptuelle tient compte des deux conditions de saturation hydrique décrites plus haut. On y voit donc représentés les films de NAPL ainsi que les ganglions, tous deux influençant l'écoulement et le transfert diffusif. Notons que le fait de ne considérer que les conditions limites de mouillabilité d'un sol pour le NAPL est une simplification des conditions réelles. Normalement, les conditions de mouillabilité seront intermédiaires étant donné la variation de θ sur le terrain et l'hétérogénéité chimique des surfaces minérales dans l'espace et le temps. De plus, les conditions de mouillabilité ne sont pas statiques et, pour des temps plus longs, il est possible qu'une infiltration additionnelle d'eau dans un système contenant déjà des NAPL produirait une remobilisation partielle de ce dernier selon la nature des surfaces minérales. Ces considérations pourront être conceptualisées et intégrées au modèle lors d'études futures (voir section 5.3). Dans le présent travail, il a été jugé plus pertinent de fixer les conditions de

mouillabilité au NAPL à leurs valeurs limites pour le sol utilisé (sol IDA). Ceci a permis d'exercer un contrôle sur les conditions d'emprisonnement du NAPL résiduel sans devoir entreprendre une analyse détaillée des conditions de mouillabilité qui aurait été hors du cadre de cette étude.

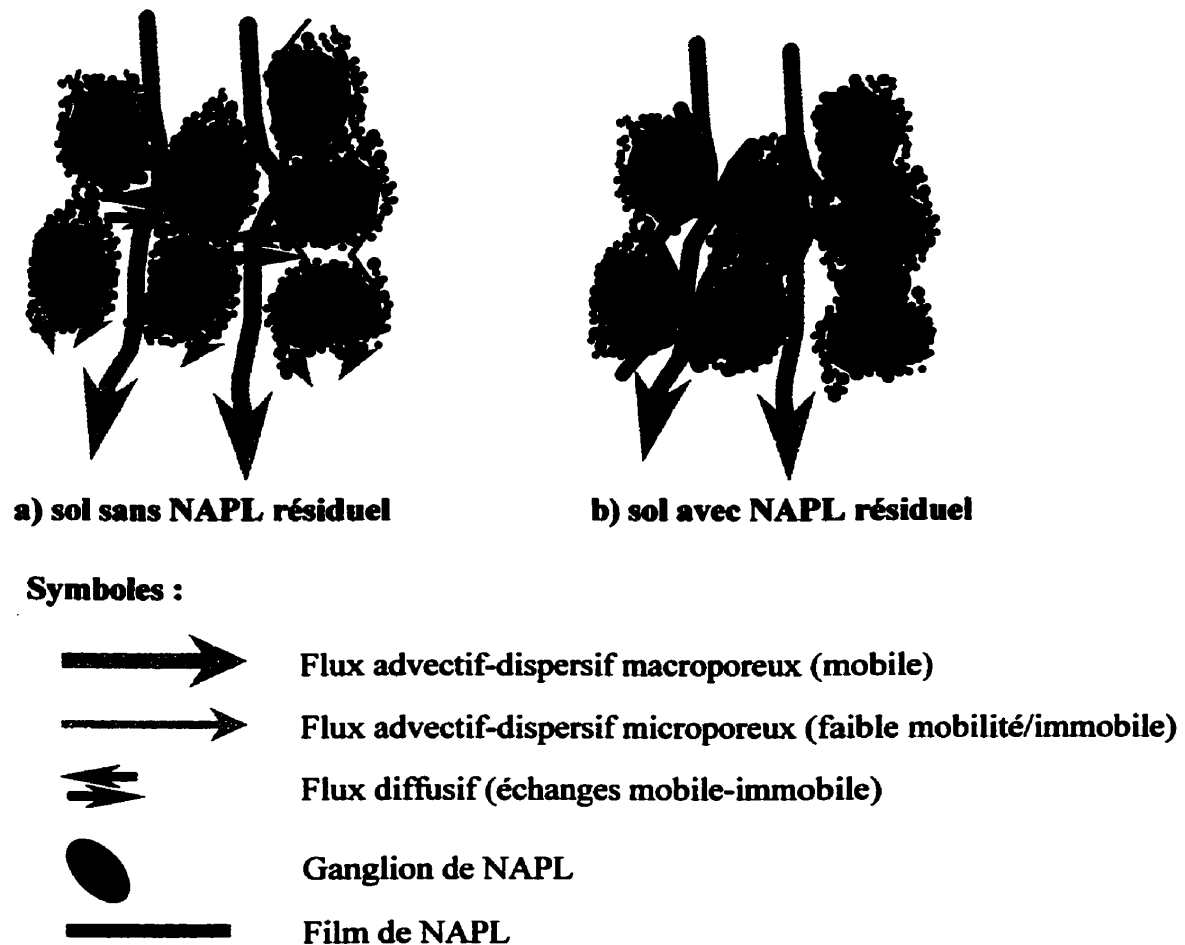


Figure 4.3 Schéma du modèle conceptuel

4.1.3.1 Influence du NAPL résiduel sur les interactions sol :solution

Lorsque le NAPL résiduel est emprisonné sous forme de ganglions, il obstrue et déconnecte des séquences de pores continues et force ainsi la phase aqueuse à s'écouler préférentiellement par des pores de conductivité élevée et libres de NAPL. De plus, les ganglions de NAPL peuvent réduire l'accès de la phase aqueuse et des métaux lourds dissous aux zones microporeuses en obstruant les mésopores reliant normalement les macropores aux micropores.

Ceci augmente donc l'hétérogénéité de l'écoulement en stabilisant l'écoulement préférentiel.

Le modèle conceptuel considère aussi que le NAPL résiduel se trouve emprisonné à l'interface sol :solution lorsque $\theta_{mi} = 0$. Il agit alors comme barrière physique au transfert diffusif des solutés vers les zones immobiles et donc vers les surfaces actives plus importantes. De plus, en recouvrant les parois des pores, le NAPL résiduel masque les constituants géochimiques actifs dans la rétention des métaux lourds. Ainsi, en diminuant l'accès des métaux lourds aux surfaces actives, les films de NAPL résiduel réduisent le potentiel réactif du sol.

4.1.4 Paramètres du modèle

Le modèle conceptuel peut aussi être représenté par la figure 4.4, où les limites du domaine d'écoulement sont identifiées ainsi que les paramètres descripteurs du modèle. Ces paramètres sont :

$Q_o, h_o =$ débit ou charge hydraulique respectivement à l'entrée du domaine d'écoulement;

$Q_E, h_E =$ débit ou charge hydraulique respectivement à la sortie du domaine d'écoulement;

$[C_o], [C_E] =$ concentration aqueuse de l'espèce chimique C au temps t en entrée (concentration initiale) et en sortie du domaine d'écoulement respectivement;

$pH_o, pH_E =$ pH de la phase aqueuse au temps t en entrée (pH initial) et en sortie du domaine d'écoulement respectivement;

$[\text{Substrat}]_i =$ concentration de la phase géochimique i;

$[C_s], [C_{si}] =$ concentration solide de l'espèce chimique C totale et dans la phase géochimique i respectivement;

$[C_L] =$ concentration aqueuse de l'espèce chimique C au temps t et aux coordonnées (x,z) du domaine d'écoulement (où $x \neq 0$ et $x \neq W$; $z \neq 0$ et $z \neq L$);

$K =$ conductivité hydraulique du milieu poreux;

- n = porosité du milieu poreux;
- θ = teneur en eau volumique du milieu poreux;
- ρ = masse volumique du milieu poreux;
- $S_{r,NAPL}$ = saturation résiduelle en NAPL du milieu poreux.

Le comportement du modèle est décrit par des relations entre ces paramètres. Dans la présente étude, l'écoulement aqueux et le transport de solutés conservatifs sont décrits par les équations du modèle MIM (équations 2.9 et 2.10). Ces équations sont utilisées au volet II de la phase expérimentale afin de modéliser et interpréter les données expérimentales sur l'écoulement. Le transfert des métaux lourds a été étudié par l'interprétation de données expérimentales, tels les courbes d'éluion et les profils de migration des métaux lourds et ce, en s'appuyant sur les temps de séjour de solutés non-réactifs et sur la répartition des zones hydrodynamiques mobiles et immobiles déterminés par la modélisation mathématique des conditions hydrodynamiques.

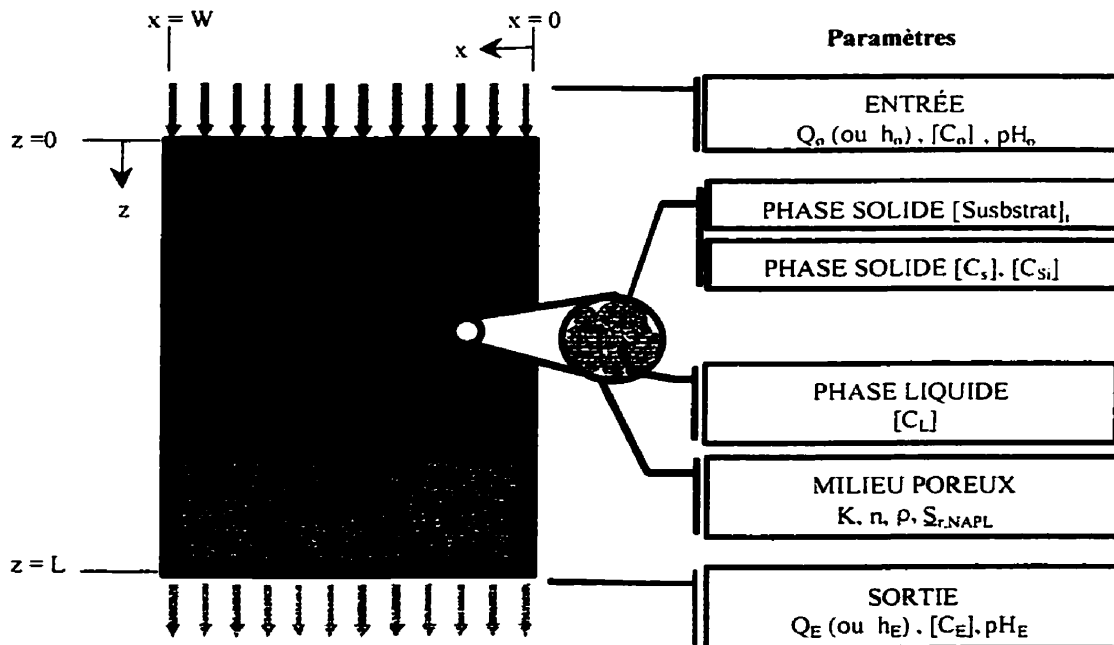


Figure 4.4 Paramètres et dimensions du modèle conceptuel

4.1.6 Conclusions sur la définition du modèle conceptuel

Le modèle conceptuel défini plus haut est l'illustration des hypothèses posées au chapitre II. En soi, ce modèle conceptuel est un résultat original, car, à la connaissance de l'auteur, il n'existe pas dans la documentation scientifique de modèle conceptuel de l'influence des NAPL résiduels sur le transfert des métaux lourds dans les sols, ni des interactions entre contaminants organiques et inorganiques dans les cas de contamination mixte. Ainsi, la présente étude fournit une structure conceptuelle originale du problème de la contamination mixte des sols.

Le modèle conceptuel propose que l'influence du NAPL résiduel est d'abord hydrodynamique, c'est-à-dire qu'il modifiera l'écoulement aqueux en obstruant des régions du réseau poreux. Dans la version du modèle présentée ici, l'obstruction des pores par le NAPL prend deux formes, soit en tant que ganglions de NAPL libre occupant les pores et les entrées de pores, soit en tant que film non miscible adhérent aux surfaces solides. Cette situation est une simplification de la réalité où des conditions intermédiaires d'emprisonnement du NAPL pourront prévaloir, produisant à la fois des films et des ganglions. Afin de rendre compte de ces conditions intermédiaires d'emprisonnement, une version modifiée du modèle conceptuel devra rendre compte explicitement de la mouillabilité des surfaces minérales.

Le modèle conceptuel permet de modéliser l'écoulement aqueux à l'aide des relations mathématiques décrivant le transport de solutés non-réactifs (conservateurs) selon le concept MIM. Ainsi, il est possible de quantifier l'influence du NAPL résiduel sur les conditions hydrodynamiques à l'échelle macroscopique. Le modèle conceptuel prend aussi en compte l'aspect géochimique du transfert métallique en identifiant des paramètres pouvant être déterminés par expérimentation (ex. les concentrations aqueuses et solides des métaux lourds). Le modèle conceptuel ne comporte pas de relations mathématiques décrivant le transport et la rétention des métaux lourds. Néanmoins, il pourra ultérieurement être modifié pour prendre en compte de telles relations. Dans sa version initiale présentée ici, le modèle conceptuel fournit un cadre permettant la qualification géochimique et la quantification hydrodynamique du système sol-NAPL-métaux et ce, par expérimentation à l'aide d'un modèle physique analogue ainsi que par modélisation mathématique.

4.2 Phase II – Modèle physique expérimental

4.2.1 Volet 1 - Identification des effets du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds

Ce premier volet a été exploratoire puisqu'il a permis de fournir une première vérification du modèle conceptuel et des hypothèses avancées. Il a aussi permis de préciser le plan expérimental du volet II.

4.2.1.1 Emprisonnement et caractérisation du NAPL résiduel

Le tableau 4.1 présente les saturations résiduelles de NAPL ($S_{r,NAPL}$) obtenues pour les trois NAPL utilisés. Les valeurs de $S_{r,NAPL}$ sont exprimées en pourcentage du volume des vides (V_v) dans les colonnes de sol. Les concentrations massiques correspondantes sont aussi présentées au tableau 4.1. Les NAPL ont été mis en place dans des colonnes de sol initialement saturée en eau. Pour cette condition initiale, le modèle conceptuel suppose que le NAPL résiduel est emprisonné sous forme de ganglions à l'intérieur des pores par instabilité capillaire (voir section 4.1).

Il est difficile de différencier les $S_{r,NAPL}$ (tableau 4.1) et de les relier aux caractéristiques physiques des NAPL, soit leur masse volumique et leur viscosité. On note toutefois que N3 montre une $S_{r,NAPL}$ légèrement plus élevée que N1 et présente les valeurs les plus importantes de masse volumique et de viscosité. Notons aussi que les valeurs de $S_{r,NAPL}$ obtenues sont semblables à celles répertoriées dans la documentation scientifique pour des conditions de mise en place similaires et pour des sols sableux (Anderson et coll., 1997; Dawson et Roberts, 1997; Fortin et coll., 1998) (voir chapitre II).

Les concentrations massiques correspondantes sont largement supérieures aux concentration d'hydrocarbures $C_{10}-C_{50}$ mesurées dans les remblais T1 et T2 mais sont toutefois de l'ordre des concentrations en H&GM des remblais T2. Ceci implique donc que les saturations résiduelles obtenues en laboratoire lors du volet I sont représentatives des concentrations observées sur le terrain pour des contaminations organiques élevées.

Tableau 4.1 Concentrations résiduelles de NAPL

NAPL	Concentration résiduelle $S_{r,NAPL}$ (%Vv \pm 1%Vv)	$S_{r,NAPL}$ (mg/kg de sol sec)
N1	11	25 022
N2	12	28 220
N3	14	32 922

La saturation résiduelle est un paramètre macroscopique qui ne fournit pas d'indications sur la distribution du volume de NAPL résiduel à l'échelle des pores et des surfaces. Par contre, le calcul de la dimension maximale des ganglions permet d'estimer la taille maximale des pores qui sont occupés par le NAPL résiduel. Ce calcul a été effectué, à l'aide de l'équation (3.4), afin de présenter à l'échelle microscopique une base explicative de l'influence du NAPL sur l'écoulement aqueux et le transfert métallique. Les résultats du calcul de la taille maximale des ganglions sont présentés au tableau 4.2 pour chaque NAPL. Ces résultats montrent que les ganglions auraient une dimension maximale dans le sens de l'écoulement de 1-1.4 mm, ce qui correspond à la dimension minimale des macropores selon la définition utilisée dans la présente étude (voir chapitre II) (Luxmoore, 1980). Il est aussi mentionné au chapitre II qu'il existe généralement une distribution de ganglions de tailles inférieures à cette dimension maximale (Hunt et coll., 1988), ce qui implique que le NAPL résiduel pourrait aussi avoir occupé des régions mésoporeuses. Par contre, les micropores sont restés occupés par la phase aqueuse, cette dernière étant le fluide mouillant. Ainsi, les NAPL résiduels sont supposés avoir occupé des régions poreuses intermédiaires, déconnectant les macropores supérieurs et les micropores occupés par la phase aqueuse.

Tableau 4.2 Tailles maximales des ganglions (calculées)

NAPL	K^1 (cm/s)	k (cm ²)	L_{max} (cm)
N1	1.23E-04	1.25E-09	0.10
N2	1.79E-04	1.82E-09	0.14
N3	1.18E-04	1.20E-09	0.10

Il est impossible de relier L_{max} aux caractéristiques physiques des NAPL. Le seul paramètre caractéristique des NAPL étant intégré dans le calcul de L_{max} est la masse volumique alors que les NAPL sont principalement contrastés par leur viscosité. Aucun paramètre

¹ La conductivité hydraulique (K) et la perméabilité (k) du sol ont été obtenues à partir d'essais à charge constante.

permettant de caractériser l'occupation du réseau poreux par le NAPL résiduel à l'échelle microscopique et intégrant la viscosité du NAPL n'a pu être identifié dans la documentation scientifique.

4.2.1.2 Identification des effets hydrodynamiques

a) Courbes d'élution du traceur

Les effets hydrodynamiques des NAPL résiduels ont été déterminés en étudiant les variations des caractéristiques de l'écoulement aqueux par traçage des colonnes de sol. Les courbes d'élution du traceur (figure 4.5) présentent l'évolution du rapport de la concentration du traceur (C) à sa concentration initiale dans la solution infiltrante (C_0) en fonction du temps de percolation. Ce dernier est normalisé par rapport au débit et au V_v du sol, ce qui donne une échelle en nombre de V_v qui est indépendante des variations de débit pouvant survenir en cours d'expérimentation. Notons que l'utilisation de la pompe péristaltique a permis de réduire la possibilité de telles variations, le débit étant constant et l'écoulement permanent.

i) Condition de référence

La courbe de référence montre les caractéristiques d'un écoulement préférentiel, soit une percée² rapide du traceur à $0.4 V_v$ ainsi qu'une asymétrie et une traînée de la courbe d'élution (figure 4.5). Par comparaison, un écoulement homogène doit présenter une percée du traceur à $1 V_v$ et montrer un étalement symétrique (Yong et coll., 1992; Fetter, 1993). L'écoulement préférentiel dans les colonnes de référence peut être attribué à la discontinuité granulométrique du sol IDA observée à 0.1 mm (voir chapitre III). En effet, en considérant que la taille maximale des particules dans les colonnes de laboratoire était de 1 cm et que le sol présente un manque de particules de la taille du dixième de millimètre, il est vraisemblable que des espaces intergranulaires supérieurs à 1 mm n'aient pas été remplis par une distribution graduée de particules fines. Par ailleurs, l'asymétrie et la traînée de la courbe soulignent la présence d'un processus d'échange diffusif du traceur entre les chenaux préférentiels et les zones microporeuses (Sardin et coll, 1991). En effet, la diffusion du traceur vers les zones où l'écoulement aqueux est plus lent que le flux préférentiel entraîne une élution plus lente et une dispersion plus importante

du traceur. Ces observations supportent les hypothèses d'un écoulement MIM posée par le modèle conceptuel.

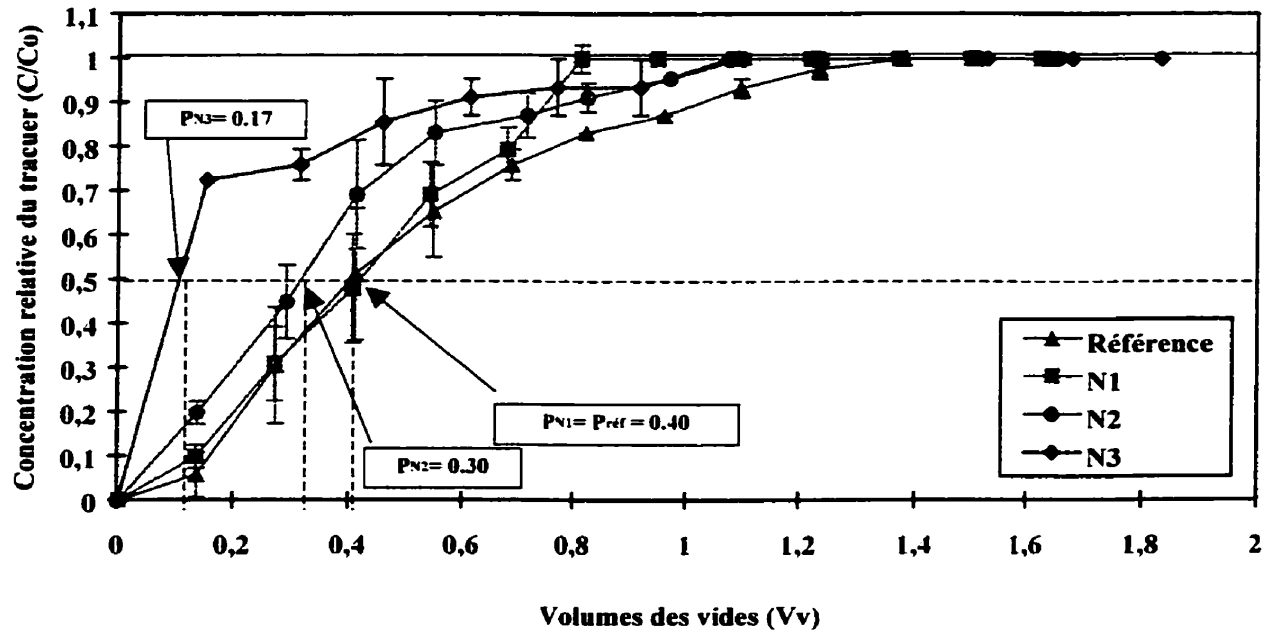


Figure 4.5 Courbes d'éluion du traceur

ii) Conditions NAPL

Les percées respectives pour N1, N2 et N3, à $C/Co = 0.5$, sont 0.4, 0.3 et 0.17 Vv (figure 4.5). Toutefois, seul N3 engendre une percée significativement plus rapide du traceur par rapport à la référence. Qualitativement, l'importance de l'effet des NAPL résiduels sur l'écoulement préférentiel a été reliée à la gradation de leurs propriétés physiques, notamment leur viscosité (tableau 3.5). Ainsi, N3, possédant les plus fortes viscosité et masse volumique, a produit l'augmentation la plus importante de l'écoulement préférentiel, suivi en ordre de viscosité et de masse volumique décroissantes, par N2 et N1.

Par ailleurs, l'augmentation de l'écoulement préférentiel par rapport à la condition de référence s'explique en partie par une augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse (White et coll., 1986). En effet, la présence de NAPL résiduel induit une augmentation

² La percée d'un traceur correspond au nombre de Vv pour une concentration relative, $C/Co = 0.5$.

de la vitesse d'écoulement aqueux puisque le débit aqueux est maintenu constant par la pompe péristaltique alors que le V_v disponible pour l'écoulement aqueux est diminué par l'obstruction de pores par le NAPL. Il est donc possible d'expliquer l'accélération significative de l'élution du traceur observée pour N3 par le fait que $S_{r,N3} > S_{r,N2} \approx S_{r,N1}$.

Le calcul de L_{max} a permis de proposer, à l'échelle microscopique, une explication du mécanisme par lequel les NAPL résiduels auraient influencé l'écoulement aqueux. Tel que discuté précédemment, l'estimation des tailles maximales de ganglions a permis de supposer que les trois NAPL résiduels auraient occupé des mésopores et des macropores inférieurs, déconnectant ainsi les zones macroporeuses supérieures et les zones microporeuses occupées par la phase aqueuse. La présence de NAPL résiduel a pu accentuer l'hétérogénéité du réseau poreux, ce qui aurait forcé la solution infiltrante (c.-à-d. solution de traçage) à contourner les micropores et à s'écouler préférentiellement par les macro- et mésopores libres de NAPL résiduel. Toutefois, il n'est pas possible de relier l'occupation des pores par les NAPL résiduels à leur effet sur l'écoulement aqueux. Seul N3 a accentué l'écoulement préférentiel de manière significative par rapport à la condition de référence.

Il ressort donc que L_{max} et $S_{r,NAPL}$ ne peuvent, individuellement, rendre compte de l'effet des trois NAPL résiduels sur l'écoulement aqueux. D'une part, L_{max} procure une indication de la taille des pores occupés par le NAPL et, d'autre part, $S_{r,NAPL}$ représente la quantité totale de NAPL emprisonnée dans une colonne de sol. Par contre, il est possible de combiner ces deux paramètres en supposant que $S_{r,NAPL}$ représente la somme des ganglions de taille L_{max} . Ceci permet de proposer certains éléments explicatifs quant aux effets observés sur l'écoulement aqueux. À l'aide des résultats de la condition N1, il est possible de supposer qu'un volume de 11% V_v occupant des pores de 1 mm a été insuffisant pour accentuer l'écoulement préférentiel. Le constat est similaire pour la condition N2 où un volume similaire occupe des pores de 1.4 mm. Finalement, N3 montre une influence significative et ce, pour un volume de NAPL résiduel plus important (14% V_v) composé de ganglions de taille maximale de 1 mm. Ainsi, N3 a occupé le réseau poreux en obstruant un nombre plus élevé de régions poreuses d'étendue maximale inférieure à N2. Ainsi, on peut supposer que l'écoulement aqueux s'est montré plus sensible à une obstruction du réseau poreux par une quantité plus importante de ganglions de taille maximale plus petite qu'à une occupation plus isolée de zones poreuses de taille plus importante.

On remarque aussi que l'aspect des courbes de traçage varie selon le NAPL utilisé, notamment que N1 a diminué l'asymétrie de la courbe d'élution du traceur. Ainsi, N1 n'a pas affecté l'activité des chenaux préférentiels mais semble plutôt avoir diminué la dispersion du soluté. La dispersion du soluté peut être causée par le processus classique de dispersion hydrodynamique, mais aussi par le transfert diffusif du soluté de zones hydrodynamiques mobiles vers des zones immobiles (Sardin et coll., 1991). Il n'est pas possible dans le cadre du volet I d'affirmer lequel des deux processus a été affecté par N1 ou lequel domine la dispersion du soluté. Toutefois, la dispersion hydrodynamique augmente avec la vitesse d'écoulement, car $D = \alpha v$ (voir chapitre II), et cette dernière s'est intensifiée en présence de N1 étant donné la réduction du volume disponible pour l'écoulement aqueux et le maintien d'un débit constant par la pompe péristaltique. Pour les conditions expérimentales utilisées, on peut supposer que la diminution de l'étalement de la courbe d'élution a plutôt été causée par une diminution du transfert diffusif vers les zones immobiles.

b) Courbes d'élution des métaux lourds

Les courbes d'élution des métaux lourds sont un indicateur du transport des métaux lourds dans la phase aqueuse mais aussi de leur rétention par la phase solide du sol. Les figures 4.6a-c présentent les courbes d'élution de la solution de métaux lourds pour chaque condition. L'inverse de la courbe d'élution d'un métal lourd correspond à la concentration relative du métal retenu dans la colonne de sol. Il est d'abord important de remarquer que chaque métal lourd a été retardé par rapport au traceur, c.-à-d. que la percée pour chaque métal lourd et pour chaque condition expérimentale se produit à un nombre de V_v supérieur à celui obtenu pour la percée du traceur de la condition expérimentale correspondante. Ainsi, en présence de NAPL résiduel, le contact sol : solution est suffisant pour retarder l'élution des métaux lourds par rapport au déplacement de l'eau. Par contre, le degré d'élution varie parmi les métaux lourds et entre les différentes conditions.

i) Condition de référence

Pour la condition de référence, aucun Pb ou Cu n'a été élué après 5 V_v de percolation, indiquant ainsi une rétention complète ou un retard de ces métaux lourds dans les colonnes de

sol. Par ailleurs, le Cd a été élué à partir d'environ 3 Vv, atteignant une concentration relative (C/Co) dans l'éluat de 0.13 après 5 Vv. Cette élution plus rapide du Cd peut résulter de deux phénomènes. Premièrement, Plassard et coll. (2000) a montré que la cinétique de rétention du Cd dans le sol étudié est plus lente que pour le Pb au sein de systèmes mono-métalliques fermés (« batch »). Une rétention de 90% de la masse initiale de métal nécessitait, dans ces conditions, un temps quatre fois plus long pour le Cd (120 secondes) que pour le Pb (30 secondes). Ainsi, le Pb a pu occuper une partie des sites de rétention ou se lier aux ligands avant que le Cd ne puisse le faire. Il a d'ailleurs été remarqué lors d'études antérieures (Dubé, 1997) que dans les sols présentant des contaminations polymétalliques, le Pb et le Cu ont une plus grande affinité que le Cd pour les sites de surface et/ou la formation de précipités.

Bien que le traçage des colonnes de référence ait montré la présence d'un écoulement préférentiel, celui-ci n'a pas permis une percée des métaux lourds avant 5 Vv de percolation. La documentation scientifique mentionne que le réseau de chenaux préférentiels ne représente généralement qu'un faible pourcentage du Vv, mais draine une majeure partie du flux aqueux et peut augmenter ce dernier de plus d'un ordre de grandeur (Beven et Germann, 1982; Li et Ghodrati, 1994). Ainsi, les métaux lourds aqueux ont donc été principalement transportés par la phase aqueuse à travers le réseau de chenaux préférentiels. Cette observation permet de conclure que les chenaux préférentiels présentaient des surfaces chimiquement actives et que le temps de résidence des métaux lourds dans les chenaux préférentiel a été suffisamment long pour que les réactions de rétention se produisent. Les résultats expérimentaux supportent cette conclusion, car le temps de séjour hydraulique du traceur, soit 0.4 Vv, correspond à environ 135 minutes alors que les cinétiques de rétention du Pb et du Cd en système fermé déterminée par Plassard et coll. (2000) montrent une rétention de plus de 95% de ces métaux lourds après 5 minutes pour une concentration initiale du même ordre de grandeur. Les cinétiques de rétention obtenues en système fermé ne peuvent être directement comparées aux temps de séjour hydraulique en colonne de laboratoire. Dans ce dernier système expérimental, la rétention des métaux lourds n'est plus seulement limitée par la cinétique des réactions en jeu, comme c'est principalement le cas dans les systèmes statiques en réacteurs fermés. En colonne de laboratoire, la rétention des métaux lourds peut aussi être limitée par le taux de diffusion des métaux lourds aqueux vers les surfaces actives. Ainsi, la comparaison des deux systèmes n'est effectuée ici que dans un but qualitatif.

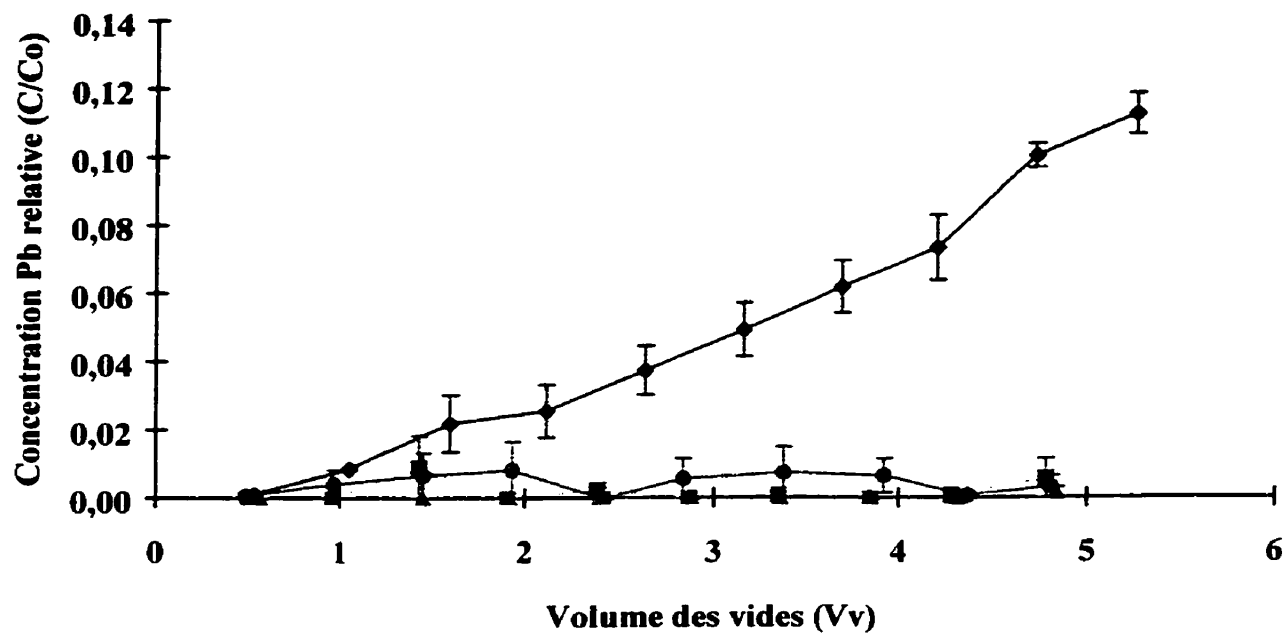


Figure 4.6a Courbes d'élution du Pb

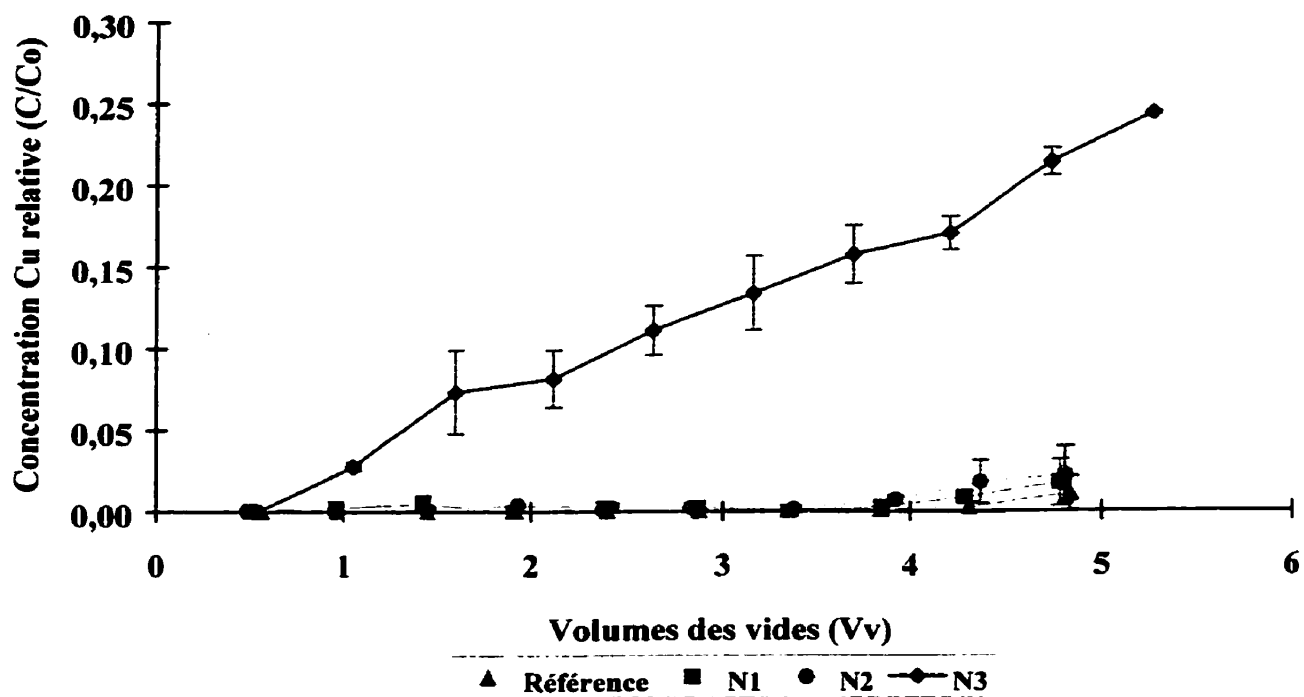


Figure 4.6b Courbes d'élution du Cu

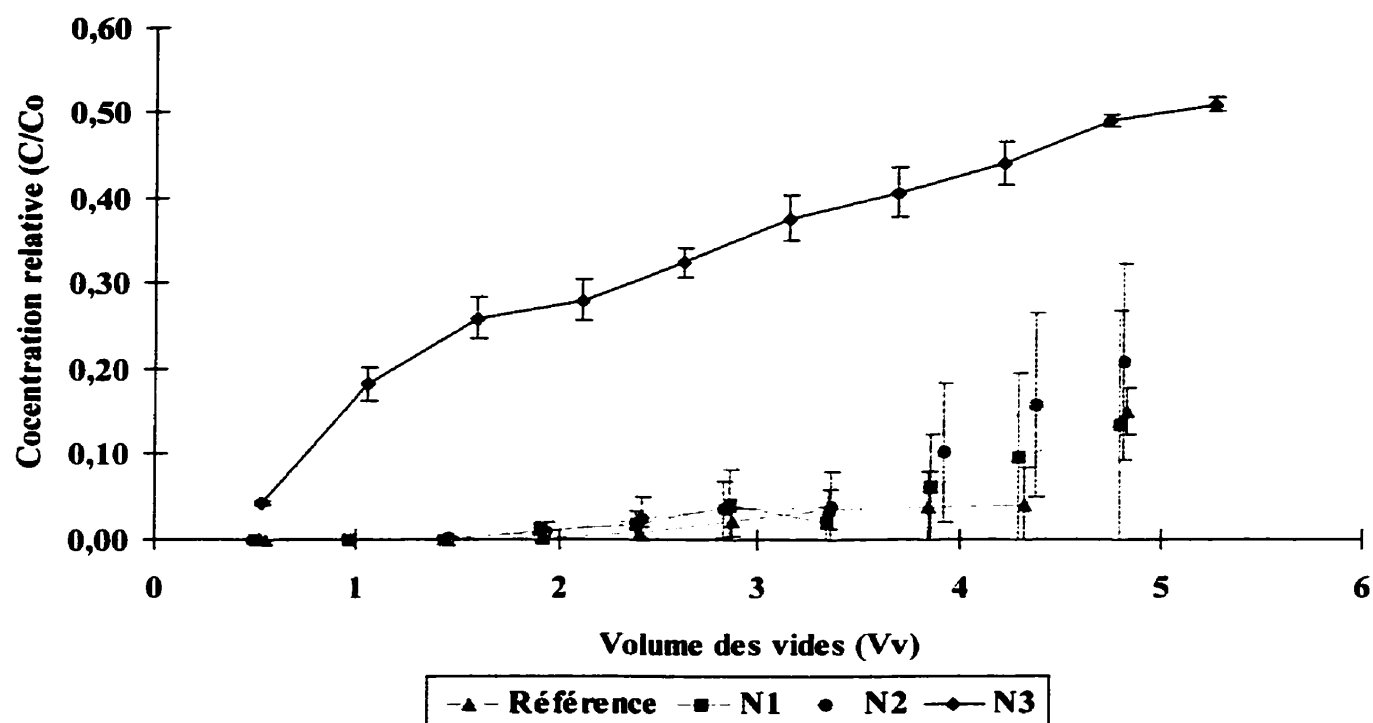


Figure 4.6c Courbes d'élution du Cd

La condition de référence montre une capacité significative de retard du flux métallique malgré la présence d'un écoulement préférentiel. Néanmoins, la surface disponible pour les échanges avec la phase aqueuse est moindre dans les chenaux préférentiels que dans les micropores. Une surface active plus faible représente un nombre de sites réactifs moins élevé et donc une capacité de rétention moins importante. Cette différence de capacité de rétention entre les régions d'écoulement préférentiel et les micropores peut devenir importante puisque les sites de rétention des régions préférentielles se satureront plus rapidement pour des temps de percolation plus longs et/ou lors d'une intensification de l'écoulement préférentiel.

ii) Conditions NAPL

Les taux d'élution des métaux lourds pour les conditions N1 et N2 sont similaires à ceux obtenus pour la condition de référence. Ainsi, N1 et N2 n'ont pas suffisamment modifié l'accès des métaux lourds aqueux aux sites de rétention afin de permettre une élution différente de celle de la condition de référence. Toutefois, il n'est pas exclu que les courbes d'élution des conditions

N1 et N2 aient pu se différencier de la condition de référence pour des temps de percolation plus long. Par contre, les résultats obtenus pour la condition N3 montrent un effet important du NAPL résiduel se traduisant par une élution importante et rapide de tous les métaux lourds. Par ailleurs, comme pour les résultats précédents, une corrélation qualitative a été observée entre l'importance de l'effet des NAPL résiduels sur le transport des métaux lourds et les propriétés physiques des NAPL.

La discussion suivante portera donc sur la condition N3, cette dernière étant la seule à présenter un effet significatif sur le transport des métaux lourds pour la durée de l'expérimentation. Ainsi, pour cette condition, une élution significative de tous les métaux lourds a été observée à 1 Vv. Cette élution atteint les C/Co suivants après 5 Vv : Cd ($C/Co=0.50$) > Cu (0.24) > Pb (0.12). Ces résultats montrent que l'intensification de l'écoulement préférentiel engendrée par N3 (voir figure 4.5) a eu une influence importante sur la rétention des métaux lourds par le sol.

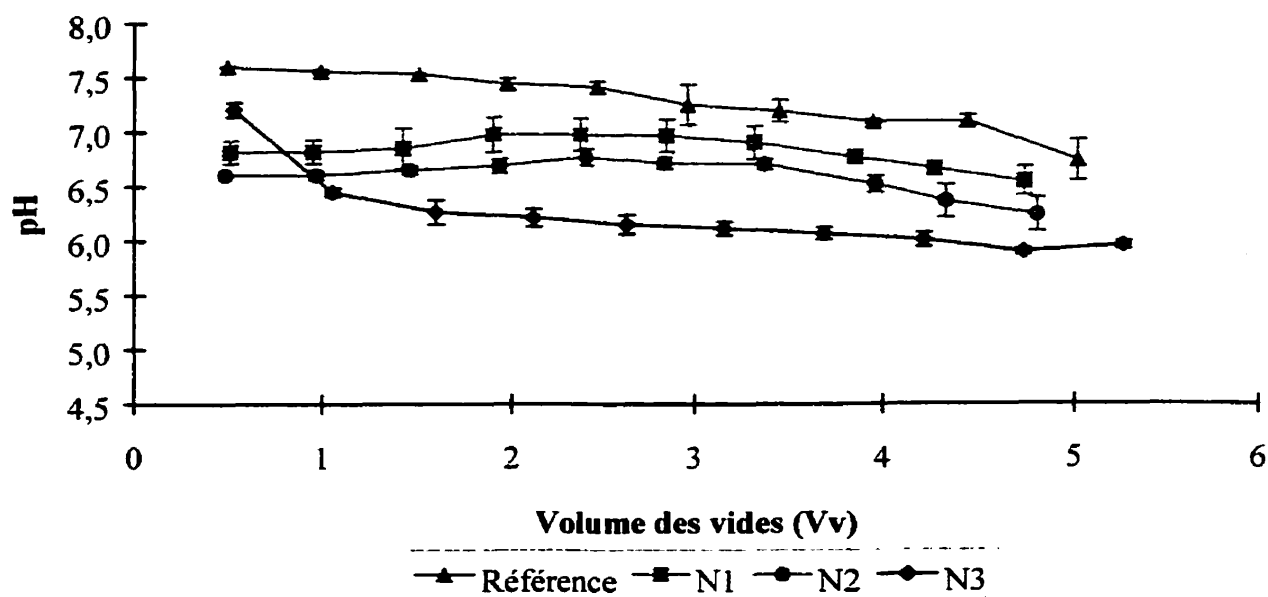
Tel que discuté précédemment, les trois NAPL ont occupé des macropores inférieurs et des mésopores, déconnectant ainsi les micropores et les macropores occupés par la phase aqueuse. Ceci aurait forcé la solution infiltrante à s'écouler par les chenaux préférentiels libres de NAPL. Toutefois, seul la condition N3 a produit une augmentation importante et significative de l'écoulement préférentiel en occupant un nombre plus élevé de pores. Ceci aurait entraîné une diminution de l'aire de surface disponible pour la rétention métallique et une accélération de l'élution des métaux lourds par rapport aux autres conditions expérimentales. Il est donc possible de présumer que l'élution des métaux lourds a été modifiée suite à une altération par N3 des conditions hydrodynamiques dans les colonnes de sol, ce qui a diminué le temps et la surface de contact sol :solution en détournant la phase aqueuse infiltrante vers les chenaux préférentiels.

c) Neutralisation de l'acidité de la solution infiltrante

Le suivi du pH de l'éluat (pH_e) a été effectué afin d'évaluer l'influence du NAPL résiduel sur la réactivité du sol lors de la percolation d'une solution aqueuse de métaux lourds. Les résultats sont présentés à la figure 4.7. Le pH_e peut donc servir d'indicateur de réaction de la phase solide selon les conditions hydrodynamiques puisque le pouvoir tampon du sol IDA résulte de sa forte teneur en carbonates solides (Plassard et coll., 2000).

i) Condition de référence

La figure 4.7 montre que, pour la condition de référence, l'acidité de la solution infiltrante a été neutralisée par le pouvoir tampon du sol IDA. En effet, le pH_e 7.6 mesuré à 0.5 Vv indique que le pH de la solution infiltrante (pH_0) a subi une augmentation de près de 3 unités par rapport à sa valeur initiale de 4.8. À partir de 0.5 Vv, le pH_e a diminué graduellement pour atteindre 6.7 après 5 Vv. Cette neutralisation de l'acidité de la solution infiltrante résulte de la dissolution de la calcite présente en quantité importante dans le sol IDA (Plassard et coll., 2000). Par ailleurs, ceci augmente la concentration d'espèces carbonatées en solution, principalement HCO_3^- , favorisant ainsi la (co-)précipitation de carbonates de métaux lourds. De plus, la neutralisation de l'acidité réduit la compétition entre les métaux lourds et les protons pour les sites d'adsorption, ce qui favorise aussi une rétention métallique par adsorption sur les surfaces minérales amorphes et organiques. Le suivi du pH_e a montré que le sol IDA possède une importante capacité de neutralisation de l'acidité, malgré la présence d'un écoulement préférentiel, ce qui appuie le retard observé dans l'élution de tous les métaux lourds pour la condition de référence (voir figures 4.6a-c).

Figure 4.7 Évolution du pH_e

ii) Conditions NAPL

La figure 4.7 montre qu'en présence de NAPL résiduel, la neutralisation de l'acidité a été moins importante que pour la condition de référence. Pour la condition N3, le suivi du pH_e indique une neutralisation initiale importante de l'acidité de la solution infiltrante lors du premier 0.5 Vv, soit une augmentation de pH de 4.8 à 7.3, pour ensuite rapidement diminuer et atteindre une valeur de 6.5 à 1 Vv. La diminution du pH_e pour N3 s'est poursuivie graduellement pour atteindre une valeur de 6.0 à 5 Vv. Ainsi, sauf pour le premier 0.5 Vv, le pH_e de la condition N3 s'est maintenu environ une unité-pH sous le pH_e de référence, indiquant ainsi une diminution de la capacité de neutralisation de l'acidité par le sol en présence de N3. Le suivi des pH_e pour les conditions N1 et N2 montre aussi une diminution de la capacité du sol à neutraliser l'acidité qui se situe entre N3 et la condition de référence. Aussi, on remarque que N2 a produit une diminution de la neutralisation de l'acidité par le sol plus importante que N1. Ainsi, pour les 5 Vv, les pH_e de N1 et N2 se sont maintenus à des valeurs entre 6.6-7.0 et entre 6.3-6.8 respectivement.

La diminution de la capacité tampon observée en présence de N2 et N3 peut s'expliquer par le mécanisme de contournement des régions microporeuses causé par l'obstruction de mésopores et macropores inférieurs par les NAPL. Ce mécanisme, décrit précédemment, aurait engendré une diminution de la réactivité du sol face à la solution infiltrante en réduisant la surface et le temps de contact sol :solution. Par ailleurs, la diminution de la capacité tampon produite par N1 a pu être le résultat de la diminution de la dispersion hydrodynamique, décrite à la section 4.2.1d, qui aurait produit une réduction du contact sol :solution et de la réactivité du sol.

En comparant les résultats du suivi du pH_e aux résultats d'élution des métaux lourds, on remarque que la diminution de la neutralisation de l'acidité de la solution métallique infiltrante peut avoir d'importantes conséquences sur la rétention des métaux lourds. Ainsi, la diminution du pouvoir tampon du sol causé par la présence de N3 a augmenté la mobilité des métaux lourds de manière significative. Le pH_e plus acide en présence de N3 a gardé les métaux lourds en empêchant leur précipitation et/ou leur adsorption. Par contre, la diminution de la capacité tampon du sol en présence de N1 et N2 n'a pas été suffisante pour augmenter l'élution des

métaux lourds. Pour ces deux conditions, le pH_e s'est maintenu à des valeurs entre 6.7 et 7.0 pour 3.5 Vv. Il a été remarqué lors d'études antérieures (Dubé, 1997) que la solubilité des métaux lourds dans un sol à contamination polymétallique est négligeable pour des valeurs de pH entre 6.5 et 9.0.

Il est aussi important de noter que malgré le fait que toutes les courbes d'évolution du pH_e montrent une diminution avec le temps de percolation, il n'est pas possible de présumer qu'elle tendront toutes vers la même valeur limite pour un temps de percolation suffisamment long. Il est possible que les NAPL résiduels aient modifié de manières différentes l'accès de la solution infiltrante aux surfaces solides, ce qui produirait des pH_e à l'équilibre différents.

d) Profils de migration des métaux lourds

Les courbes d'éluat présentées à la section précédente décrivent l'évolution de la concentration relative des métaux lourds dans l'éluat, donc à la sortie de la colonne de sol. Par contre, ces courbes ne fournissent pas d'information sur la distribution des métaux lourds dans la colonne de sol suite à l'infiltration. À cette fin, des profils de migration ont été construits et sont présentés aux figures 4.8a-c. Ces profils de migration présentent la distribution des métaux lourds selon la profondeur dans la colonne après l'éluat de 5 Vv de la solution aqueuse de métaux lourds.

i) Condition de référence

Les profils de migration pour la condition de référence montrent une décroissance exponentielle de la rétention des métaux lourds avec la profondeur, ce qui est typique d'un sol possédant une capacité de rétention importante (Yong et coll., 1992). Tel que discuté précédemment, le temps de séjour hydraulique (TSH) pour l'ensemble de la colonne a été suffisant pour que les réactions de rétention arrivent à complétion. De plus, le temps de séjour hydraulique dans un volume de sol de profondeur égale au quart de la longueur de la colonne ($TSH \div 4 = 38$ minutes) reste suffisant pour que les réactions de rétention se produisent. Ceci explique le fait que les métaux lourds sont retenus principalement dans la couche superficielle de sol. Étant donné la présence d'un écoulement préférentiel ainsi que le fait que la dispersion hydrodynamique du soluté est causée par la dispersivité inhérente au milieu poreux, les métaux

dissous s’infiltreront néanmoins dans la colonne à des profondeurs plus importantes que 0-5 cm. Ainsi, les figures 4.8a-c montrent une rétention métallique dans les couches de profondeur supérieure à 5 cm. Par contre, la charge métallique imposée au sol en profondeur est très faible, ce qui explique la décroissance rapide des taux de rétention.

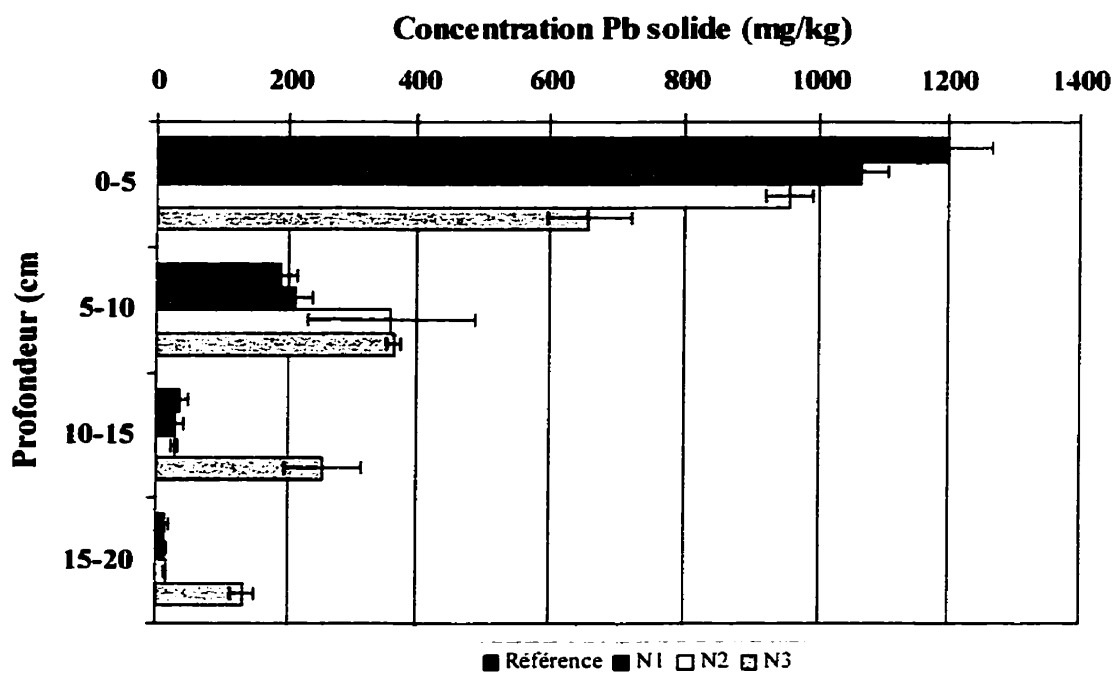


Figure 4.8a Profils de migration du Pb

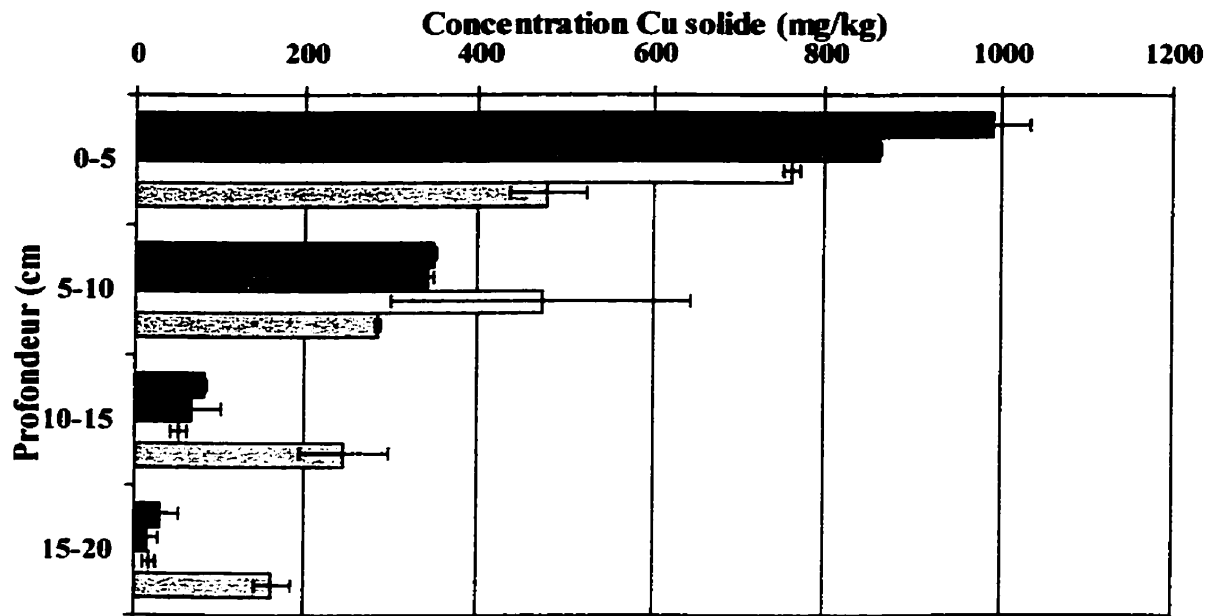


Figure 4.8b Profils de migration du Cu

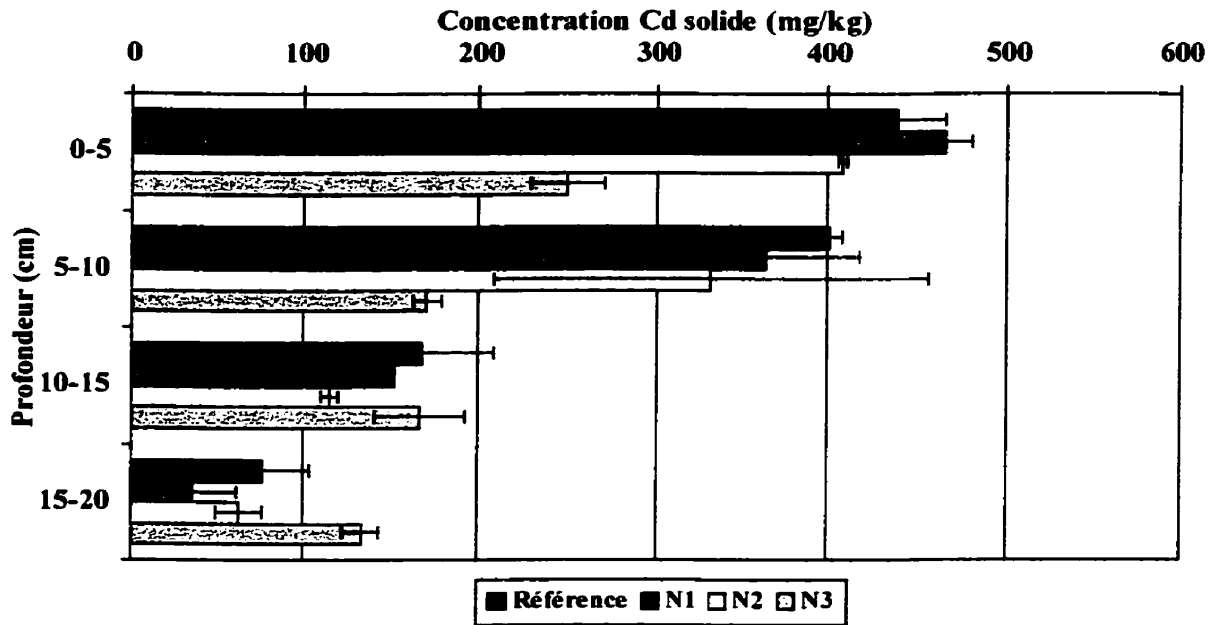


Figure 4.8c Profils de migration du Cd

Ce patron de migration est particulièrement évident pour le Pb et le Cu. Par contre, pour le Cd, la concentration retenue ne diminue pas aussi rapidement avec la profondeur. En fait, pour ce

métal, la concentration retenue reste relativement constante pour la moitié supérieure de la colonne. Le fait que le temps de résidence dans les colonnes de sol soit suffisamment long pour que les réactions de rétention aient lieu expliquent les profils de migration du Pb et du Cu. Par contre, tel n'est pas le cas du Cd, pour lequel on observe une rétention significative dans la couche inférieure (15-20 cm) avant même que la troisième couche (10-15 cm) ne présente une concentration équivalente aux premières couches. Cette augmentation de la profondeur de migration du Cd par rapport aux autres métaux lourds s'explique par sa cinétique de rétention plus lente (voir section 4.2.1b) et par sa compétition avec le Pb et/ou le Cu dans les couches supérieures. Ces deux facteurs ont fait que le Cd a atteint la troisième couche avant le Pb et le Cu, où il n'était plus en compétition avec ces derniers. De plus, l'écoulement préférentiel a facilité le transport du Cd, comme en témoigne sa rétention dans la dernière couche de sol.

ii) Conditions NAPL

Comme pour les courbes d'élution, les profils de migration N1 et N2 sont proches de la condition de référence. Ces NAPL résiduels entraînent une légère diminution de la concentration dans la couche supérieure, alors qu'en profondeur leur effet est négligeable. Par contre, le profil de migration N3 montre un effet marqué sur la rétention des métaux lourds. La discussion suivante portera donc sur N3 en particulier.

Une première observation est que la rétention des métaux lourds dans la couche supérieure est invariablement réduite pour les trois métaux. Par contre, dans les couches plus profondes, la rétention est augmentée. Le tableau 4.3 présente les différences de rétention selon la profondeur entre les conditions de référence et N3.

Tableau 4.3 Différences(%) dans la rétention métallique entre N3 et la référence

Profondeur (cm)	Pb	Cu	Cd
0-5	-45%	-52%	-43%
5-10	+92%	-19%	-57%
10-15	+838%	+197%	-1%
15-20	+839%	+437%	+73%

Tel que discuté plus haut, la diminution de la rétention métallique dans la couche supérieure peut être expliquée par l'importante augmentation de l'écoulement préférentiel causée

par N3. En retour, ceci a augmenté le transport des métaux lourds plus profondément dans la colonne de sol, car la capacité de rétention métallique de chaque couche de sol a été réduite. De plus, la charge métallique imposée aux couches inférieures a ainsi été augmentée. Donc, pour un temps de percolation de 5 Vv, la rétention métallique a été diminuée dans la couche supérieure et augmentée dans les couches inférieures. Les profils de migration montrent donc que la présence de NAPL N3 résiduel a augmenté la mobilité des métaux lourds ce qui a entraîné une rétention des métaux lourds et a dégradé la qualité du sol plus en profondeur.

e) Conclusions sur l'identification des effets hydrodynamiques du NAPL résiduel

Il ressort de la discussion précédente que la présence de NAPL résiduel a engendré des modifications de l'écoulement aqueux qui, en retour, ont influencé la transfert des métaux lourds au sein des colonnes de sol. L'effet le plus important sur l'écoulement aqueux a été l'accélération de la percée du traceur par N3. Cette percée rapide du traceur par rapport aux autres conditions indique une accentuation de l'écoulement préférentiel dans les colonnes de sol en présence de N3. L'importance de l'effet sur l'écoulement a été reliée à deux facteurs, soit la saturation résiduelle et la dimension maximale des ganglions de NAPL. La saturation résiduelle a permis de supposer que l'effet plus important de N3 a été causé en partie par son $S_{r,NAPL}$ plus élevée, ce qui a engendré une augmentation plus importante de la vitesse d'écoulement aqueux par rapport aux autres conditions. La dimension maximale des ganglions a permis de supposer que le mécanisme d'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux est un détournement de la phase aqueuse infiltrante vers les macropores causé par une occupation des zones mésoporeuses et macroporeuses inférieures par le NAPL résiduel. Il a aussi été remarqué que l'effet plus important de N3 a pu être causé par une occupation plus étendue du réseau poreux par des ganglions de plus petite taille. Les résultats d'élution du traceur ont aussi montré que le détournement de la phase aqueuse vers les macropores a diminué la diffusion du soluté vers les régions microporeuses. Ceci a pour effet de diminuer la dispersion hydrodynamique du traceur et l'étalement de la courbe d'élution. Cet effet a pu être isolé de l'accentuation de l'écoulement préférentiel pour la condition N1.

Les résultats d'élution et de migration des métaux lourds ainsi que le suivi du pH_e indiquent tous une diminution importante de la réactivité du sol en présence de N3 résiduel.

L'élution de tous les métaux lourds a été accélérée d'au moins 4 Vv et a atteint des valeurs entre 10 et 50%. La mobilité des métaux lourds a donc été fortement augmentée ce qui a permis leur transport plus profondément dans les colonnes de sol où ils ont été retenus par la phase solide en concentrations plus importantes. Par ailleurs, les NAPL N1 et N2 n'ont pas montré d'effets significatifs sur le transfert des métaux lourds en comparaison avec la référence. Par contre, l'occupation du réseau poreux par N1 et N2 a diminué la capacité tampon du sol comme l'a montré le suivi du pH_e.

Les résultats présentés jusqu'ici ont tous indiqué un fondement hydrodynamique à l'influence du NAPL sur le transfert des métaux lourds. Il était aussi important d'évaluer si la présence de NAPL résiduel engendrait des modifications géochimiques, c.-à-d. affectait les mécanismes de rétention des métaux lourds. Ceci aurait pu se produire pour deux raisons principales : 1) malgré les conditions d'emprisonnement du NAPL favorisant la formation de ganglions, le NAPL résiduel a pu former des films non miscibles sur des surfaces spécifiques non mouillées par la phase aqueuse, telles les surfaces carbonatées ou organiques et 2) le NAPL résiduel a pu produire des variations, par rapport à la condition de référence, dans les rapports de concentrations entre les métaux lourds selon la profondeur de migration, ce qui a pu modifier la précipitation sélective et/ou la compétition entre les métaux lourds pour les sites de rétention.

4.2.1.3 Identification des effets géochimiques

Afin d'identifier des effets géochimiques possibles dus à la présence de NAPL résiduel, la distribution géochimique des métaux lourds dans la phase solide a été évaluée par ESS selon la profondeur de migration. Ces résultats sont présentés aux figures 4.9a-c. Les concentrations de métaux lourds dans chaque fraction géochimique est représentée en pourcentage de la concentration totale. Ceci facilite l'analyse comparative de la répartition des métaux lourds selon la profondeur.

a) Condition de référence

Pour une profondeur de 0-5 cm, les distributions métalliques montrent que le Pb, le Cd et le Cu ont été principalement retenus dans la fraction acido-soluble et la fraction réductible. Ainsi, tous les métaux lourds ont donc principalement (co-)précipité en carbonates et en (hydr-)oxydes ou ont été adsorbés à la surfaces des (hydr-)oxydes de Fe et Mn. Le Cd a aussi montré une faible affinité pour la fraction échangeable. Cette association du Cd avec la fraction échangeable a été remarquée dans le sol IDA par Plassard et coll. (2000) pour une concentration solide du même ordre de grandeur. Ces auteurs mentionnent aussi que plus la concentration solide totale de Cd est élevée, plus la proportion relative de ce métal lourd associée à la fraction échangeable augmente. Ainsi, plus la rétention du Cd par le sol est importante, moins il sera retenu fortement (Plassard et coll., 2000).

Le Pb et le Cu présentent aussi des distributions similaires plus en profondeur. Les profils de migration de ces deux métaux lourds présentés à la section 4.2.1.2d montrent une diminution exponentielle de leurs concentrations solides respectives avec la profondeur. Les distributions géochimiques présentées aux figures 4.9a-b montrent que plus la concentration solide totale de Pb et de Cu est faible, moins la proportion relative de ces métaux lourds associée à la phase acido-soluble est importante. Cette dernière subit une diminution de 86% pour le Pb et de 55% pour le Cu. Par ailleurs, les proportions relatives de ces métaux lourds associées aux phases réductible et oxydable ont augmenté. D'autre part, le Cd a montré un comportement différent. Tel que mentionné précédemment, le Cd a subit une décroissance moins importante que le Pb et le Cu avec la profondeur étant donné sa rétention moins importante dans les couches supérieures. À partir d'une profondeur de 5 cm, l'association du Cd avec la fraction échangeable est disparue alors que les proportions relatives associées aux fractions acido-solubles et réductibles sont restées similaires.

Ces modifications des distributions géochimiques avec la profondeur s'expliquent par les variations des concentrations aqueuses de métaux qui atteignent une profondeur donnée ainsi que par les rapports entre les concentrations des différents métaux lourds. Étant donné la rétention importante de Pb et de Cu dans la première couche (0-5 cm) (figures 4.9a-b), la concentration aqueuse de ces métaux lourds dans les couches inférieures a fortement diminué. Cette importante

interaction entre les métaux lourds et le sol dans la partie superficielle des colonnes indique aussi que le tamponnage de l'acidité de la solution aqueuse de métaux lourds a principalement eu lieu dans la première couche de sol. Ainsi, la concentration en espèces carbonatées de la solution aqueuse infiltrante a aussi fortement diminué dans les couches inférieures de sol. L'hypothèse posée est que les produits de solubilité des carbonates de Pb et de Cu n'ont pas été suffisamment élevés pour provoquer la précipitation de ces phases minérales. Ainsi, le Pb et le Cu ont principalement été retenus par adsorption à la surface des minéraux amorphes, ces derniers étant caractérisés par les (hydr)oxydes de Fe et de Mn. Les distributions géochimiques du Pb et du Cu dans les couches inférieures (figures 4.9a-b) supportent cette hypothèse, la rétention de ces métaux lourds dans la fraction réductible étant dominante.

Par ailleurs, la distribution du Cd n'a pas été modifiée selon la profondeur (figure 4.9c). Étant donné sa plus faible rétention dans la couche supérieure, le Cd s'est révélé plus mobile que le Pb et le Cu et s'est donc retrouvé en concentration aqueuse plus importante que ces deux métaux dans les couches inférieures. L'hypothèse d'une diminution de la concentration en espèces carbonatées dans la solution infiltrante avec la profondeur ne permet pas ici d'expliquer la distribution géochimique du Cd dans les couches inférieures car ce métal y est principalement retenu dans la phase acido-soluble. Deux explications possibles de ce comportement sont que 1) la solubilité du carbonate de Cd (CdCO_3) est réduite par la formation d'une solution solide de CdCO_3 dans CaCO_3 (Stumm et Morgan, 1996) et 2) le Cd a été retenu sous une autre forme acido-soluble que CdCO_3 .

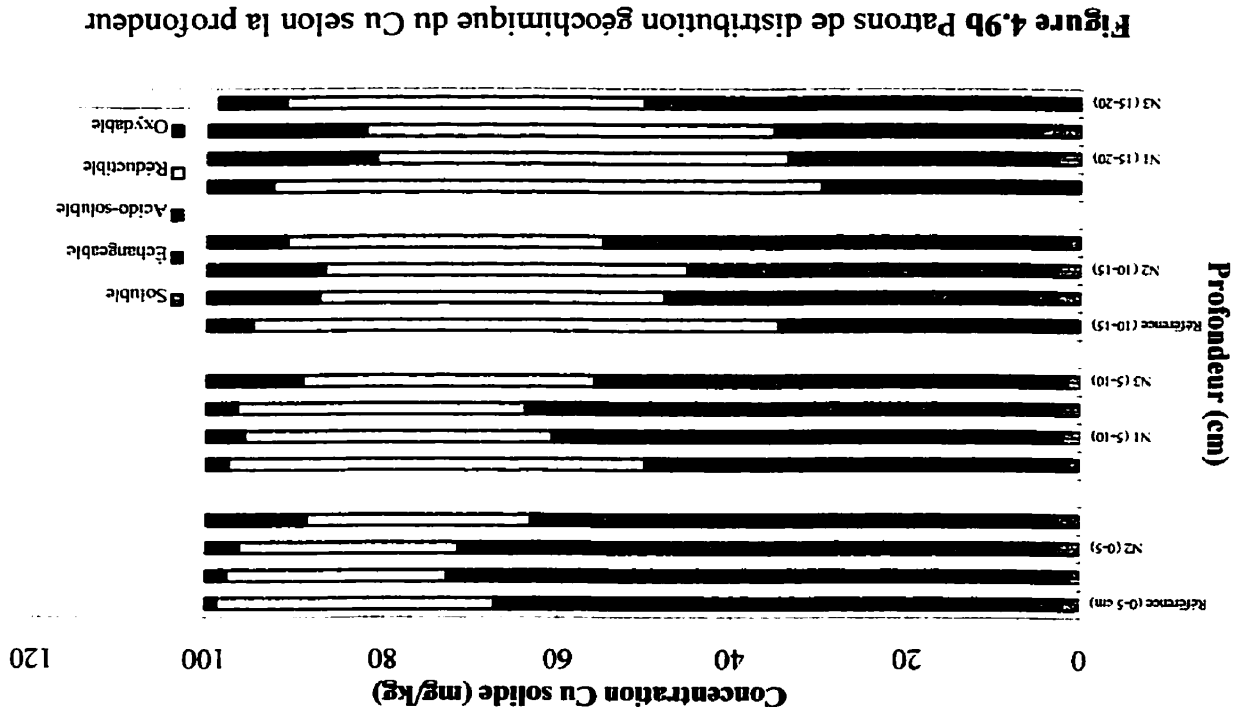
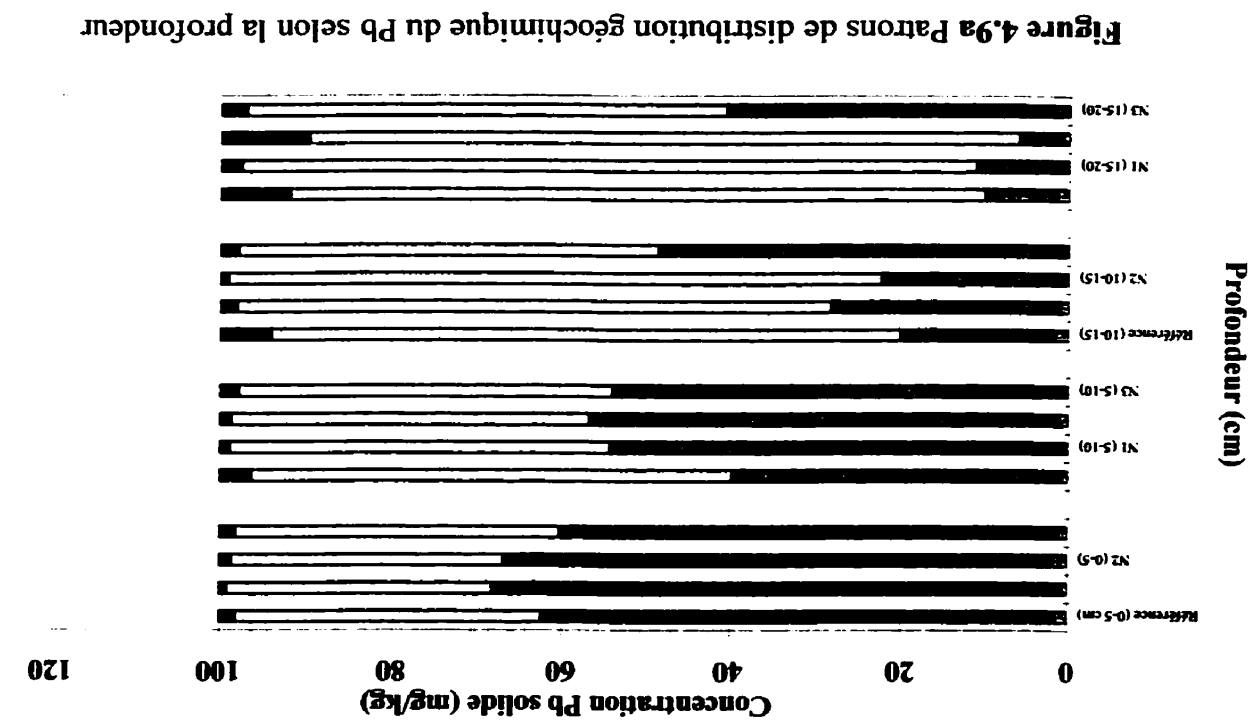
b) Conditions NAPL

L'influence des NAPL résiduels sur la distribution géochimique des métaux lourds selon la profondeur est variable. Les distributions géochimiques du Pb et du Cu montrent une influence de N3 dans les couches inférieures de sol (figures 4.9a-b). En effet, les proportions de Pb et de Cu associées à la fraction acido-soluble sont significativement plus importantes que pour la référence ou les autres NAPL entre 10 et 20 cm. Les NAPL N1 et N2 n'ont pas produit d'effet similaire, les distributions géochimiques du Pb et du Cu en présence de ces NAPL étant demeurées identiques à la référence pour ces profondeurs. Les proportions plus importantes de Pb et de Cu associées à la fraction acido-soluble peuvent être attribuées au fait que N3 a diminué la rétention de ces

métaux lourds (figures 4.8a-b) ainsi que le tamponnage de la solution dans les couches supérieures. En effet, des concentrations aqueuses plus importantes de Pb et de Cu ont atteint les couches inférieures en présence de N3, ce qui a augmenté les produits de solubilité pour des phases minérales de Pb et de Cu acido-solubles, telles $PbCO_3$ et $CuCO_3$. Ceci a pu être suffisant pour produire une précipitation du Pb et du Cu avec les espèces carbonatées, ce qui permettrait de rendre compte de l'augmentation des fractions acido-solubles de Pb et de Cu et de l'augmentation de leur rétention dans les couches inférieures (figures 4.8a-b).

D'autre part, aucun effet des NAPL résiduels n'a été observé dans les distributions géochimiques du Cd, que ce soit selon le NAPL ou la profondeur (figure 4.9c). Les distributions géochimiques du Cd sont donc demeurées inchangées par rapport à la référence. Ce comportement peut être expliqué en supposant que la concentration aqueuse n'a pas subi de variations assez importantes en présence de NAPL pour influencer la distribution géochimique de ce métal.

La présence de NAPL résiduel ne semble pas influencer la distribution géochimique des métaux lourds en altérant les surfaces actives, par exemple en masquant des sites de rétention ou des phases géochimiques spécifiques. Par contre, la présence du NAPL N3 semble avoir engendré des variations dans les distributions géochimiques du Pb et du Cu dans les couches inférieures. Il a été présumé que ces modifications ont été causées par une augmentation des concentrations aqueuses de ces métaux lourds qui atteignent les couches inférieures. Ces concentrations aqueuses plus importantes sont le résultat de la diminution de la rétention du Pb et du Cu observée dans les couches supérieures et attribuée à l'augmentation de l'écoulement préférentiel causée par N3. Ainsi, les modifications géochimiques observées pour le Pb et le Cu sont la conséquence des modifications des conditions hydrodynamiques engendrées par le NAPL résiduel. On peut donc conclure que le NAPL résiduel n'a pas d'influence chimique à proprement parler sur le comportement des métaux lourds.



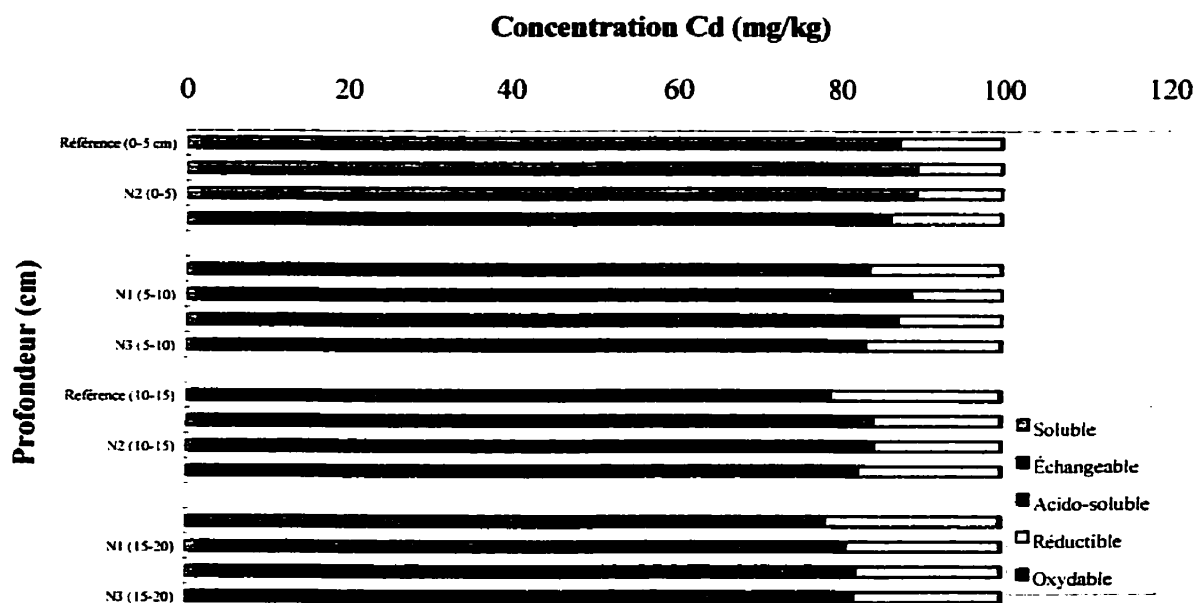


Figure 4.9c Patrons de distribution géochimique du Cd selon la profondeur

4.2.2 Conclusions du volet I

Les résultats du volet I ont permis de vérifier la présence d'interactions entre les NAPL résiduels et les métaux lourds dissous dans la phase aqueuse infiltrante. Ils ont aussi permis de vérifier la nature hydrodynamique de ces interactions, c'est-à-dire résultant d'une modification de l'écoulement aqueux par le NAPL résiduel.

Les résultats ont principalement montré que la nature du NAPL semble être déterminante dans le niveau d'influence qu'il exerce sur les conditions hydrodynamiques et le transfert métallique. En effet, il semble que l'influence significative du NAPL N3 puisse être relié à ses caractéristiques physiques. Les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de la présente étude ne permettent pas de conclure avec certitude sur ce point. Par contre, il est évident que N3 a eut un effet significatif sur le transfert des métaux lourds dans un sol carbonaté hétérogène en diminuant le potentiel réactif du sol et donc en augmentant la mobilité des métaux lourds. Cette plus grande mobilité est caractérisée par une élution plus rapide des métaux à la sortie du domaine d'écoulement ainsi que par une profondeur de migration plus importante.

D'autre part, la détermination de $S_{r,NAPL}$ et L_{max} ont permis de supposer que les ganglions de NAPL se logent dans les régions mésoporeuses, déconnectant ainsi les macropores et les régions microporeuses où se trouvent les surfaces actives les plus importantes. L'analyse des L_{max} a aussi montré que le NAPL N3, qui a présenté une influence significative sur l'écoulement aqueux et le transfert métallique, a occupé des régions poreuses plus étendues en formant un nombre plus important de ganglions de taille inférieure. Cette occupation du réseau poreux par le NAPL résiduel, particulièrement N3, aurait augmenté l'hétérogénéité du réseau poreux et accentué l'écoulement préférentiel en favorisant le captage de la phase aqueuse infiltrante par les macropores. La phase aqueuse infiltrante et les métaux lourds qu'elle transporte aurait contourné les régions microporeuses, accentuant ainsi la mobilité des métaux lourds. En d'autres termes, l'intensification de l'écoulement préférentiel causé par le NAPL résiduel aurait augmenté la mobilité des métaux lourds en diminuant la surface spécifique des pores contactés par la solution infiltrante et en réduisant le temps de contact sol : solution. Le résultat global est une diminution du potentiel réactif du sol et de sa capacité d'atténuation d'un flux métallique aqueux.

Le NAPL résiduel induit donc des modifications de nature physique, ce qui montre l'importance de tenir compte des processus hydrodynamiques lors de l'étude du transfert des métaux lourds dans les sols. De plus, les NAPL résiduels ne semblent pas présenter d'influence géochimique directe sur le transfert des métaux lourds. Les modifications observées dans les distributions géochimiques des métaux lourds sont en fait le résultat de variations des concentrations aqueuses des métaux engendrées par l'intensification de l'écoulement préférentiel. Ces observations ont donc permis d'orienter le plan expérimental du volet II afin d'étudier plus en profondeur les mécanismes à la base de cette influence hydrodynamique du NAPL résiduel sur le transfert métallique.

4.2.3 Volet II - Étude des effets hydrodynamiques du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds

Les résultats du volet I ont permis de concentrer les essais du volet II sur l'aspect hydrodynamique de l'influence du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds. Ainsi, dans le présent volet, l'étude hydrodynamique du sol sain (c.-à-d. sans NAPL résiduel) est d'abord approfondie. La connaissance du système hydrodynamique de référence permet ensuite d'interpréter l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement en fonction de ses modes d'emprisonnement. Finalement, la définition d'un système hydrodynamique cohérent pour le sol sain et contaminé par le NAPL résiduel fournit un cadre pour l'interprétation des modifications du transfert métallique engendrées par le NAPL résiduel. Rappelons aussi que pour le volet II, le dispositif expérimental est modifié afin de mettre plus clairement en évidence les caractéristiques de l'écoulement préférentiel et sa modification par le NAPL résiduel. Pour ce faire, un système à charge constante est utilisé, permettant ainsi de contrôler la dimension des pores participant à l'écoulement aqueux.

4.2.3.1 Caractérisation hydrodynamique du système sol-NAPL

Dans cette section sont présentés les résultats de caractérisation de l'écoulement aqueux dans les colonnes de sol ainsi que les modifications hydrodynamiques engendrées par la présence de NAPL résiduel. Les résultats expérimentaux et la modélisation sont présentés et brièvement discutés. La section suivante présente une discussion approfondie sous forme d'une analyse intégrée des différents résultats.

a) Emprisonnement et caractérisation du NAPL résiduel

Il est important de rappeler que lors du volet II, le NAPL a été emprisonné dans les colonnes de sol en utilisant deux conditions initiales de saturation en eau (voir chapitre III). D'une part, le NAPL a été emprisonné dans un duplicata de colonnes initialement saturées en eau ($\theta \rightarrow n$), cette condition étant similaire à celle utilisée lors du volet I. D'autre part, le NAPL a été emprisonné dans un duplicata de colonnes initialement sèches ($\theta \rightarrow 0$). Ces conditions ont été utilisées afin de définir la mouillabilité préférentielle du sol pour chacun des fluides et ce, pour

mettre en évidence le rôle joué par les deux modes dominants d'emprisonnement du NAPL, soit les ganglions et les films non miscibles, sur le transfert des métaux lourds.

Comme pour le volet I, la nature du dispositif expérimental utilisé dans le présent volet n'a pas permis l'observation directe des ganglions et des films de NAPL résiduel. Ainsi, l'emprisonnement du NAPL résiduel a été caractérisé par la saturation résiduelle et par les dimensions maximales des ganglions calculées à partir de l'équation (3.4). Ces paramètres sont présentés au tableau 4.4.

Tableau 4.4 Paramètres de caractérisation du NAPL résiduel

Condition d'emprisonnement	Colonne	Saturation résiduelle $S_{r,NAPL}$ (%Vv)	Perméabilité effective k_e (cm ²)	Dimension maximale (cm)
Sol initialement saturé	C3INISAT	13	7.2E-10	0,06
Sol initialement saturé	C4INISAT	15	3.4E-10	0,03
Sol initialement sec	C3INISEC	52	1.7E-9	N/A
Sol initialement sec	C4INISEC	57	2.7E-9	N/A

Les saturations résiduelles montrent que l'emprisonnement du NAPL se produit de manière nettement différente selon les conditions de saturation hydrique du sol IDA au moment de son infiltration. Ainsi, pour un même NAPL, un même sol et pour les mêmes paramètres de mise en place (compactage du sol, vitesse d'injection du NAPL et vitesse de déplacement aqueux), la saturation résiduelle est plus de trois fois supérieure dans un sol initialement sec que dans un sol initialement saturé (tableau 4.4). La saturation résiduelle obtenue pour la condition INISAT ($S_{r,INISAT}$) est similaire à celle obtenue lors du volet I. Ainsi, $S_{r,INISAT}$ est constituée principalement de ganglions retenus par capillarité au centre des pores. D'autre part, la valeur élevée de $S_{r,INISEC}$ reflète le fait que le NAPL est entré en contact avec le sol avant la phase aqueuse. Le NAPL a donc mouillé les surfaces de sol et occupé les micropores. Lors du déplacement du NAPL par la phase aqueuse, cette dernière, étant non mouillante, n'a pu s'infiltrer qu'au centre des macropores. Ainsi, $S_{r,INISEC}$ occupe les régions microporeuses et les surfaces des macropores. Il est normal que $S_{r,INISEC} > S_{r,INISAT}$, car les macropores où se trouve la phase aqueuse n'occupent qu'un faible pourcentage du volume total des pores (voir section 4.2.3.2).

Les perméabilités effectives du sol pour la phase aqueuse (k_{ea}) s'accordent avec les observations sur les $S_{r,NAPL}$. Généralement, plus la saturation d'un fluide augmente, plus la perméabilité effective du milieu pour ce fluide augmente. Toutefois, le fait qu'un fluide soit mouillant ou non-mouillant joue aussi un rôle sur k_e . Ainsi, on remarque que $k_{eINISEC}$ est supérieure d'un ordre de grandeur à $k_{eINISAT}$. La raison est que, pour INISEC, la phase aqueuse est le fluide non-mouillant. En se référant à la figure 2.15, on s'aperçoit que la perméabilité relative ($k_r = k_e/k$) pour le fluide mouillant est nettement inférieure à celle pour le fluide non-mouillant. Ceci s'explique principalement par le fait que le fluide mouillant occupe les micropores et les surfaces alors que le fluide non-mouillant se trouve au centre des pores de tailles importantes. Ainsi, sur le graphique de la figure 2.15, k_e pour la condition INISAT correspond à k_r du fluide mouillant pour $S_{r,NAPL} = S_{nwt}$, alors que pour INISEC, k_e correspond à k_r du fluide non-mouillant pour $S_{r,NAPL} = S_{wi}$.

Les dimensions maximales (L_{max}) des ganglions de NAPL sont aussi présentées au tableau 4.4. Notons d'abord que pour la condition INISEC, le calcul de la dimension maximale ne s'applique pas, car il sert à calculer la taille maximale des ganglions obtenue lors du déplacement d'un fluide non-mouillant par un fluide mouillant. Or, dans la condition INISEC, l'eau est un fluide non-mouillant qui déplace le fluide mouillant, le NAPL. Ainsi, le NAPL n'est pas présent sous forme de ganglions déconnectés les uns des autres mais plutôt en saturation dite irréductible, occupant entièrement les micropores et les surfaces.

Pour INISAT, L_{max} s'approche de la limite supérieure des mésopores indiquant la formation de ganglions ayant une dimension maximale de 0.3-0.6 mm. Tel que mentionné par Hunt et coll. (1988), il existe une distribution de ganglions de plus petites tailles que L_{max} . De plus, la majorité des ganglions seront des simplets alors qu'une faible proportion seront des doublets et des triplets occupant plusieurs pores. Ainsi, les dimensions maximales calculées montrent que pour INISAT, les ganglions de NAPL peuvent occuper et déconnecter des séquences mésoporeuses importantes. Ceci confirme les remarques effectuées au volet I concernant L_{max} calculé pour N3¹.

¹ Tel que mentionné au chapitre III, le NAPL utilisé au volet II correspond à N3 utilisé lors du volet I.

b) Suivi de l'écoulement

Les débits moyens, les écarts-types et les coefficients de variation correspondants sont présentés au tableau 4.5. Les conditions saturées (R+25 et R+0) présentent des variations du débit mesuré ($Q_{\text{mesuré}}$) inférieures à 5%. Toutes les autres conditions montrent des variations du débit mesuré de 6.8-20%, ces dernières pouvant entraîner une sur- (si $Q_{\text{mesuré}} > Q_{\text{moyen}}$) ou une sous-estimation (si $Q_{\text{mesuré}} < Q_{\text{moyen}}$), par les modèles mathématiques, de la masse de traceur éluée. Ces variations de débit peuvent être attribuées au mouvement de la troisième phase (soit air ou NAPL) dans la colonne de sol pendant la durée de l'expérimentation. Notons que par la pesée des colonnes et l'observation des éluats, l'air ou le NAPL n'ont pas été déplacés des colonnes, c.-à-d. que leur proportion du volume des vides est restée la même durant l'expérimentation. De plus, les paramètres de mise en place des colonnes de sol, soit la masse volumique, la porosité et la granulométrie, ont présenté des variations inférieures à 5% (voir chapitre III).

Afin de tenir compte de ces variations de débit et de pouvoir comparer les colonnes entre elles, le volume cumulé des colonnes R-30, INISAT et INISEC a été exprimé en fonction d'une échelle de temps corrigée pour le volume. Tel que défini par Gupta et coll. (1999), le temps corrigé, T , correspond à $T \equiv \Gamma \int_0^{\Gamma} V(t') dt' / \int_0^{\Gamma} V(t) dt$, où Γ est le temps total de l'expérience de traçage et $V(t)$ est le volume mesuré. Dans le tableau 4.5, le terme Q_{moyen} est la moyenne arithmétique des débits ponctuels mesurés et $Q_{\text{rég}}$ est le débit calculé par régression linéaire des courbes $V(t)$. Les variations de débit obtenues au sein des duplicatas sont le résultat de l'utilisation d'un dispositif à charge constante. En effet, le débit obtenu est ici le résultat de l'accommodation de la charge hydraulique par la conductivité hydraulique du sol et n'est pas fixé par l'expérimentateur à l'aide d'une pompe péristaltique. Ainsi, les résultats obtenus seront présentés individuellement plutôt que sous forme de moyennes des duplicatas. Le tableau 4.5 présente aussi les bilans massiques (éq. (3.5)) effectués afin d'évaluer la qualité des traçages hydrodynamiques présentés aux figures 4.10a-e.

Les $Q_{\text{rég}}$ pour $\psi = 25$ mm et $\psi = 0$ mm ont permis de déterminer que la conductivité hydraulique (K) saturée est caractéristique d'un sable limoneux (« silty sand ») (tableau 4.5)

(Freeze and Cherry, 1979). La granulométrie du sol IDA, présentée au chapitre III, a confirmé cette même texture pour le sol IDA. Par ailleurs, la diminution de la charge de pression de $\psi = 25$ mm à $\psi = 0$ mm a entraîné une diminution du gradient hydraulique (i) de 1.25 qui s'est répercutée proportionnellement sur le débit. Ceci a permis de confirmer la validité de la relation darcienne pour les conditions saturées et le dispositif expérimental utilisé.

Tableau 4.5. Paramètres de suivi des traçages

Condition de saturation	Colonne	Charge de pression (ψ) (cm)	$Q_{\text{moyen}} \pm \sigma$ (N=50) (cm ³ /s)	σ/Q_{moyen} (%)	$Q_{\text{rég}}$ (cm ³ /s)	K (cm/s)	r^2	BM (%)
saturé	C1R+25	2.5	0.283±0.005	1.77	0.280	2.9E-3	1	104
saturé	C2R+25	2.5	0.408±0.003	0.74	0.407	4.2E-3	1	100
saturé	C1R+0	0	0.228±0.011	4.82	0.223	2.9E-3	1	110
saturé	C2R+0	0	0.330±0.002	0.60	0.330	4.2E-3	1	100
non saturé	C1R-30	-3.0	0.020±0.002	10.0	0.022*	2.8E-4	1	100
non saturé	C2R-30	-3.0	0.044±0.003	6.81	0.049*	6.2E-4	1	100
NAPL	C3INISAT	2.5	0.010±0.001	10.0	6.90E-3*	7.0E-5	1	100
NAPL	C4INISAT	2.5	0.005±0.001	20.0	3.30E-3*	3.4E-5	1	100
NAPL	C3INISEC	2.5	0.013±0.001	7.69	0.016*	1.6E-4	1	100
NAPL	C4INISEC	2.5	0.023±0.004	17.4	0.026*	2.6E-4	1	100

* = temps normalisé (« flow corrected time scale »)

La condition R-30 montre que lorsque les macropores sont désactivés par une succion de -3 cm H₂O (-0.3 kPa) (Luxmoore, 1980), Q et K diminuent d'un ordre de grandeur. Par comparaison avec R+0, cette observation permet de déduire qu'en conditions saturées et pour un même gradient hydraulique ($i=1$), les macropores constituent $(\theta_{R+0}-\theta_{R-30})/\theta_{R+0} = 17\%$ du réseau poreux et drainent 87% du débit, produisant ainsi une hétérogénéité importante de l'écoulement.

En comparaison à R+25, pour un gradient hydraulique identique ($i=1.25$), la condition INISEC a subi une diminution de Q et de K d'un ordre de grandeur. Par ailleurs, la condition INISAT a montré une diminution de ces deux paramètres de deux ordres de grandeur par rapport à R+25. La diminution moins importante du débit et de la conductivité hydraulique obtenue pour INISEC en comparaison à INISAT, malgré le fait que $S_{r,INISEC}/S_{r,INISAT} = 3.4$, est attribuable au fait que pour INISEC la phase aqueuse s'infiltré dans le sol en empruntant un réseau libre de NAPL constitué de pores de tailles importantes (section 4.2.3.1a). Par contre, pour INISAT, le NAPL occupe des régions mésoporeuses importantes et la phase aqueuse est confinée en grande partie aux mésopores inférieurs et aux micropores à travers lesquels l'écoulement est plus lent.

c) Modélisation de l'écoulement

Les paramètres mesurés indépendamment et ceux obtenus par calage sont présentés respectivement aux tableaux 4.6 et 4.7. Les paramètres mesurés indépendamment ont servi de paramètres d'entrée à l'application *Mathcad6+*. Les paramètres obtenus par modélisation sont les paramètres fixés par l'utilisateur et qui permettent d'optimiser le calage des courbes théoriques sur les courbes de modélisation. Dans un premier temps, la modélisation a servi à vérifier, indépendamment pour chaque condition, si l'écoulement répondait aux hypothèses du modèle MIM ou du modèle CD (voir chapitre II). Un traçage pour chacune des conditions hydrodynamiques est présenté aux figures 4.10a-e. Les traçages des colonnes duplicitas sont présentés en annexe aux figures D.1 à D.5.

Mentionnons aussi que θ a été modifié par le facteur de correction (FC) introduit au chapitre III par l'équation (3.8). Ainsi, $\theta_{\text{corrigé}} = \text{FC} \cdot \theta$. Lorsque $\text{FC} < 1$, $\theta_{\text{corrigé}}$ permet de rendre compte d'une partie du réseau poreux ne participant pas au transport du traceur pour cause de 1) exclusion anionique et/ou 2) isolement par contournement préférentiel de régions poreuses qui ne participent ni au transport ni aux échanges par diffusion. Lorsque $\text{FC} > 1$, $\theta_{\text{corrigé}}$ se traduit par une augmentation de θ . Les $\text{FC} > 1$ ont été observés exclusivement pour des conditions ayant montré des variations de débit en cours d'expérimentation. Notons que cette augmentation de θ ne reflète pas une perte de la troisième phase (air ou NAPL résiduel) mais plutôt sa relocalisation dans le réseau poreux en cours d'expérimentation (voir plus haut). Notons finalement que le temps d'injection du traceur (δt) correspond au temps nécessaire pour l'injection d'un volume de solution traçante correspondant à 1 Vv effectif (V_{ve})². Ainsi, δt ne correspond pas à une valeur fixe mais dépend du débit obtenu pour ψ .

² Le V_{ve} correspond au volume des vides conduisant la phase aqueuse, donc libres de NAPL ou d'air.

Tableau 4.6. Paramètres d'entrée pour MIM et CD

Colonne	Charge de pression (ψ) (cm)	q (cm/mn)	δt (min)	θ	FC	$\theta_{\text{corrigé}}$
C1R+25	2.5	0.214	12.61	0.312	0.906	0.283
C2R+25	2.5	0.311	10.47	0.346	0.898	0.311
C1R+0	0	0.174	14.77	0.312	0.980	0.306
C2R+0	0	0.252	11.22	0.346	0.980	0.339
C1R-30	-3.0	0.017*	180.4*	0.250	1.13	0.283*
C2R-30	-3.0	0.038*	75.70*	0.239	1.11	0.265*
C3INISAT	2.5	5.27E-3*	472.5*	0.285	1.06	0.302*
C4INISAT	2.5	2.52E-3*	1251*	0.280	0.958	0.268*
C3INISEC	2.5	0.012*	179.6*	0.157	0.602	0.095*
C4INISEC	2.5	0.020*	80.90*	0.143	0.902	0.129*

* temps normalisé (« flow corrected time scale »)

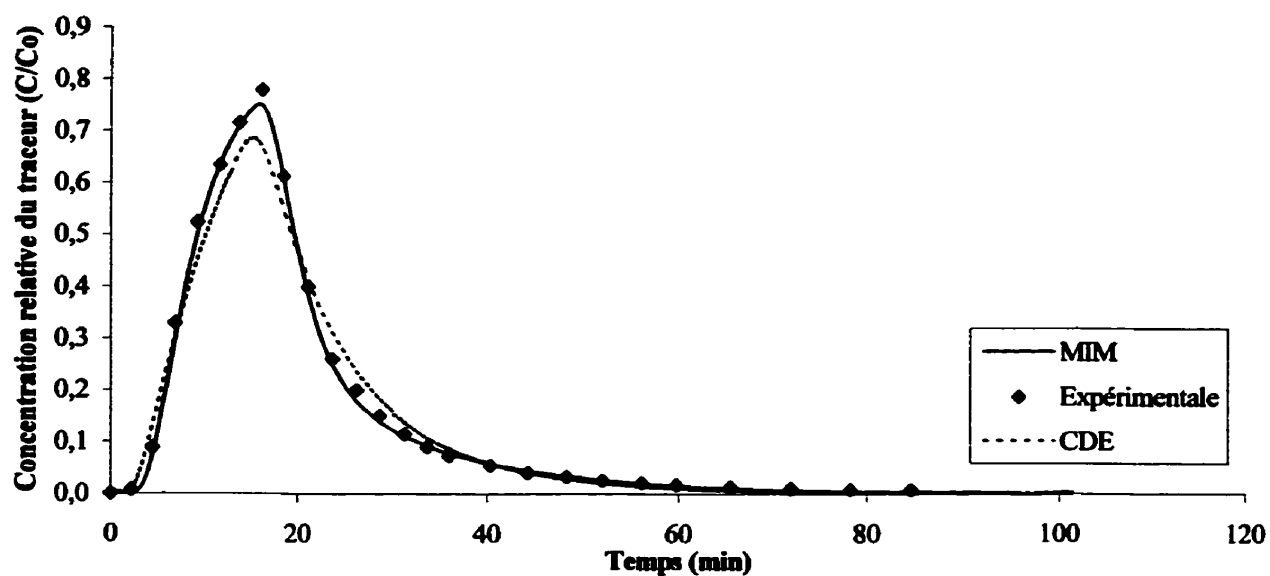


Figure 4.10a Écoulement dans le sol sain (C1R+25)

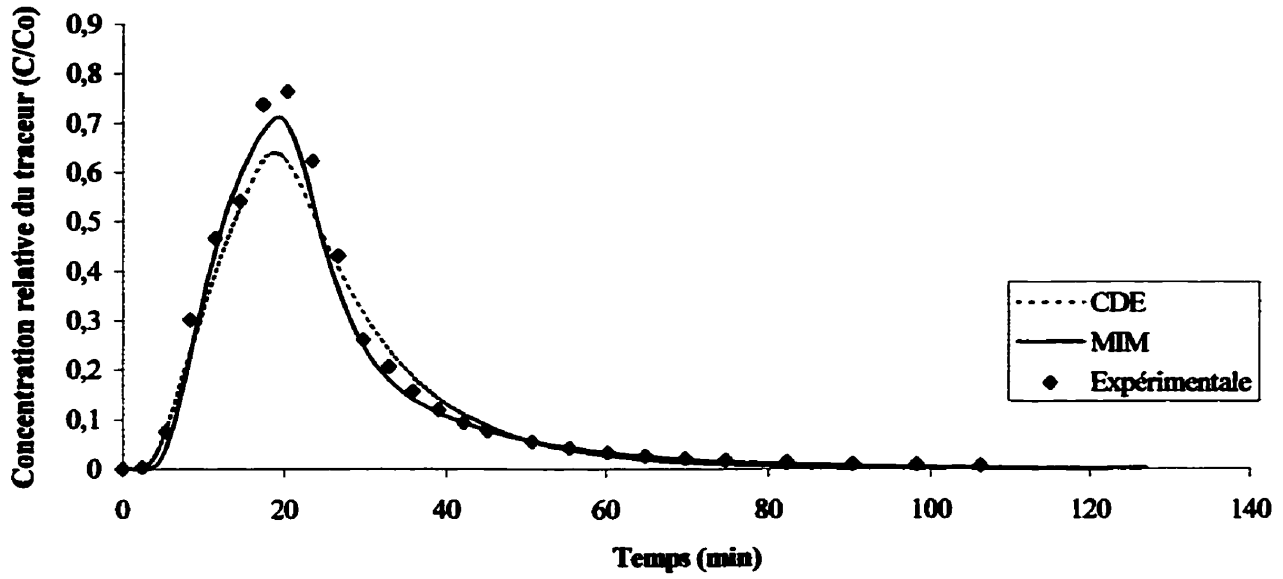


Figure 4.10b Écoulement dans le sol sain (C1R+0)

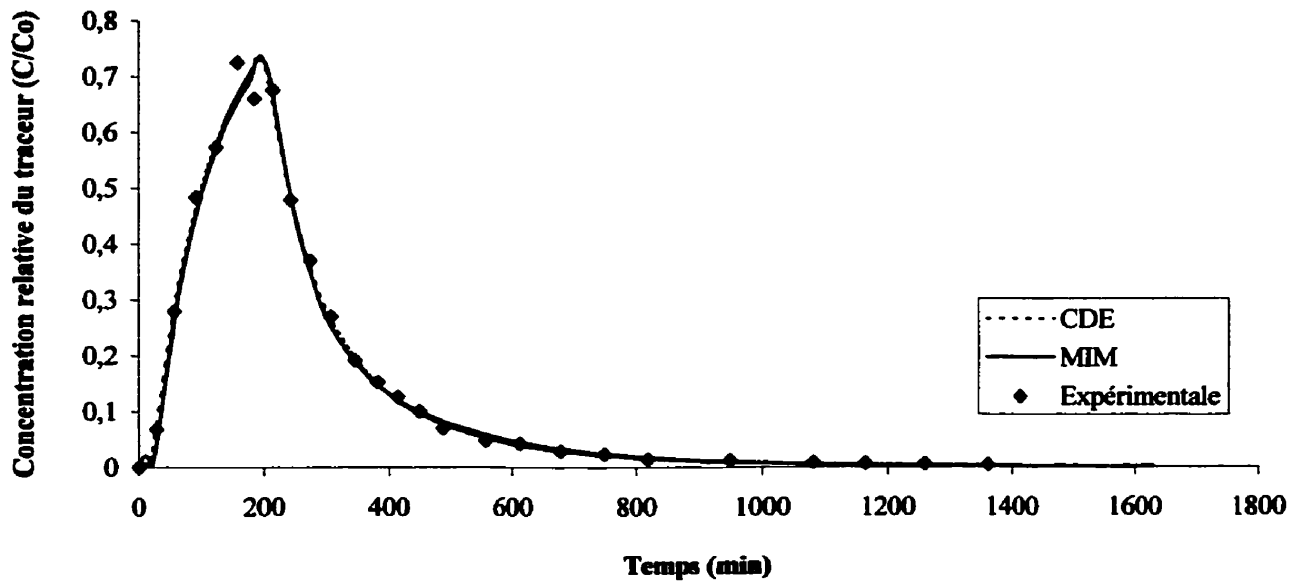


Figure 4.10c Écoulement dans le sol sain (C1R-30)

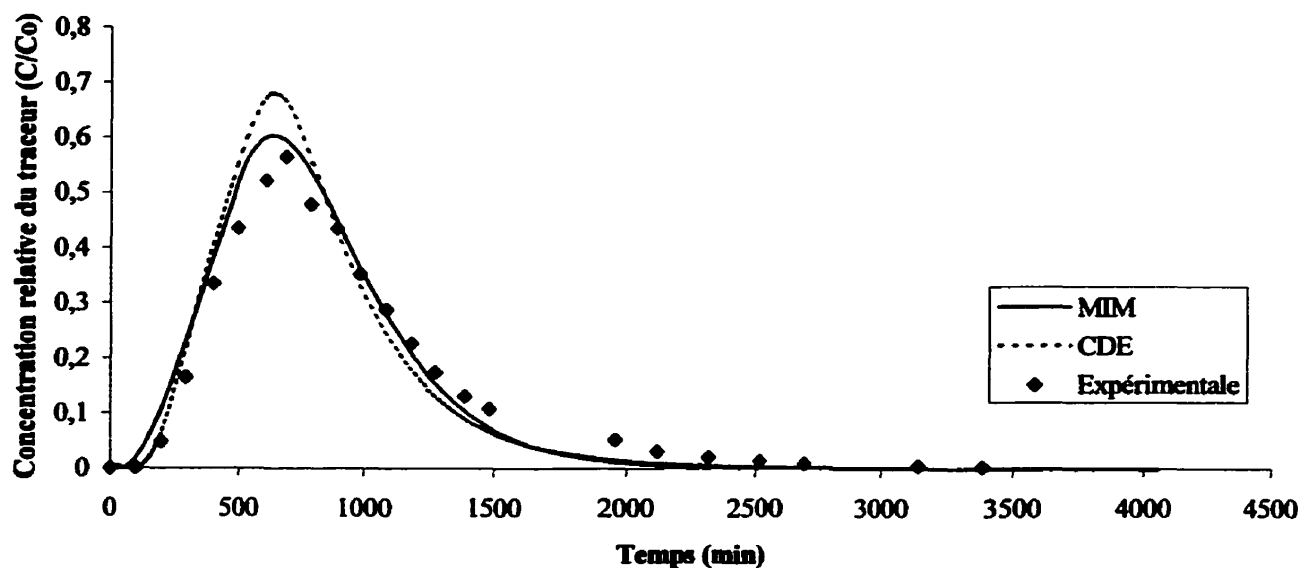


Figure 4.10d Écoulement dans le sol avec NAPL résiduel (C3INISAT)

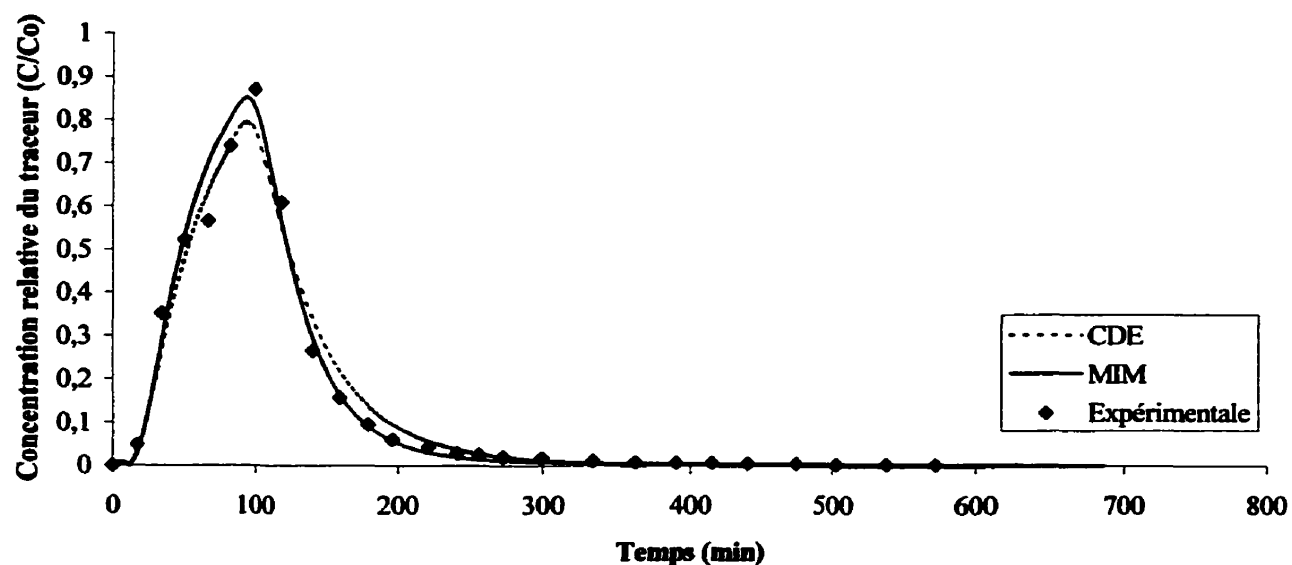


Figure 4.10e Écoulement dans le sol avec NAPL résiduel (C4INISEC)

D'après les résultats du tableau 4.7, MIM permet de mieux rendre compte de l'hétérogénéité de l'écoulement dans le sol étudié. Pour un seul cas, CD montre une capacité supérieure à MIM à modéliser le traçage, soit pour la colonne CIR-30. Toutefois, à la vue des

résultats obtenus pour la colonne duplicata (C2R-30) ainsi que pour les autres conditions, il est physiquement justifié de tenir compte d'une dispersion du traceur en partie expliquée par des échanges diffusifs. Les résultats de modélisation mathématique présentés au tableau 4.7 confirment l'hypothèse d'un milieu poreux MIM posée par le modèle conceptuel (voir section 4.1).

Ainsi, pour le sol IDA et les conditions hydrodynamiques utilisées, l'écoulement est de type MIM. Cet écoulement est donc constitué d'une fraction mobile et d'une fraction immobile, lesquelles échangent le traceur par diffusion. À l'opposé, dans un milieu poreux homogène, l'ensemble du réseau poreux participe à l'écoulement et la dispersion du soluté est exclusivement causé par la dispersivité intrinsèque du milieu poreux. Dans un milieu hétérogène, tel un milieu MIM, les flux diffusifs entre les régions mobiles et immobiles participent aussi à la dispersion du soluté. Le modèle CD, qui suppose un milieu poreux homogène, ne permet pas de rendre compte aussi précisément que le modèle MIM de l'étalement et de l'asymétrie observés dans les courbes d'élution du traceur. Il est reconnu que les valeurs de D_{CD} ne rendent compte qu'implicitement de l'hétérogénéité de l'écoulement (Roth, 1996). En effet, pour toutes les conditions, CD a produit une valeur de α supérieure à celle produite par MIM puisque la dispersion supplémentaire du soluté produite par les échanges avec les zones immobiles doit être inclus dans D_{CD} . Ainsi, pour rendre compte de ce phénomène, un modèle CD appliqué à un milieu hétérogène produira un α_{CD} plus important et qui n'est pas représentatif de la dispersivité intrinsèque aux régions convectives (mobiles) du milieu poreux. Par contre, lorsqu'un modèle MIM est appliqué à un milieu hétérogène, α_{MIM} ne rend compte que de la dispersion hydrodynamique dans les régions convectives, alors que λ rend compte de manière explicite des échanges diffusifs et, donc, de l'hétérogénéité de l'écoulement.

En prenant l'exemple des résultats présentés au tableau 4.7, on s'aperçoit qu'en conditions saturées, la dispersivité (α) reste constante en dépit de la variation de la charge et est de l'ordre de la taille maximale des grains. Ceci démontre que α_{MIM} représente une propriété intrinsèque au milieu poreux et non pas la somme de plusieurs propriétés agissant conjointement sur la dispersion hydrodynamique du soluté. Ce phénomène a été souligné par Roth (1996). Les autres conditions expérimentales (c.-à-d. non saturée et avec NAPL résiduel) présentent toutes des α_{MIM}

plus importants qu'en conditions saturées. Selon Roth (1996), en conditions non saturées, la dispersivité n'est plus une propriété propre au matériau, mais varie selon les conditions hydriques et augmente avec le flux aqueux et la teneur en eau. De plus, Matsubayashi, Devkota et Takagi (1997) ont montré, à l'aide de la théorie de la longueur de mélange du soluté ("mixing length theory"), que la dispersivité augmente avec la longueur du parcours du soluté. Les auteurs mentionnent que la dispersivité obtenue en conditions non saturées sera plus importante qu'en conditions saturées puisque la présence d'une troisième phase non miscible (dans ce cas l'air) augmente la tortuosité des chenaux d'écoulement et donc la longueur de parcours et de mélange du soluté.

Tableau 4.7 Paramètres obtenus par modélisation

Colonne	MIM						CD		
	θ_m	θ_{im}	α_{MIM} (cm)	D_{MIM} (cm ² /min)	λ (min ⁻¹)	Erreur MIM (%)	α_{CD} (cm)	D_{CD} (cm ² /min)	Erreur CD (%)
C1R+25	0.180	0.103	0.9	1,070	0.0095	3.74	3.5	2.647	11.84
C2R+25	0.190	0.121	0.9	1,473	0.0150	3.54	3.9	3.900	9.22
C1R+0	0.200	0.106	0.9	0,783	0.0080	10.94	2.9	1.649	15.63
C2R+0	0.215	0.124	0.9	1,055	0.0130	8.18	3.2	2.379	10.19
C1R-30	0.130	0.153	1.4	0,183	0.0012	8.41	7.2	0.433	6.05
C2R-30	0.100	0.165	1.2	0,456	0.0110	10.65	2.7	0.387	16.46
C3INISAT	0.060	0.225	0.9	0,079	0.0037	14.24	1.9	0.033	21.20
C4INISAT	0.090	0.170	1.8	0,050	0.0020	10.11	2.5	0.024	12.03
C3INISEC	0.075	0.020	1.7	0,272	0.0001	9.76	4.6	0.581	12.57
C4INISEC	0.110	0.019	1.9	0,345	8E-5	11.61	2.8	0.434	12.57

Les résultats présentés au tableau 4.7 pour la modélisation MIM montrent que les colonnes de sol constituent un milieu poreux hétérogène composé de zones poreuses convectives (mobiles) et de zones immobiles participant aux échanges diffusifs avec les zones mobiles. Les proportions respectives de ces zones varient selon les conditions expérimentales. Ainsi, la désaturation du milieu poreux, l'obstruction de régions poreuses par l'emprisonnement de NAPL résiduel, les variations de la charge hydraulique sont autant de facteurs influençant la répartition des zones mobiles et immobiles. Ces zones, appelées ici zones hydrodynamiques, ont été calculées par le modèle MIM pour chacune des conditions expérimentales et sont présentées au tableau 4.8. La répartition des zones hydrodynamiques pour chaque condition expérimentale

permet de présenter la réorganisation des zones mobiles, immobiles et isolées en fonction des modifications hydrodynamiques. Notons que ces zones hydrodynamiques composent le réseau poreux occupés par la phase aqueuse exclusivement. La modélisation tient compte de la troisième phase, que ce soit le NAPL résiduel (conditions INISAT et INISEC) ou l'air (condition R-30), en utilisant un θ réduit par rapport aux conditions R+25 et R+0 (tableau 4.6). Le calcul de $\theta_{\text{isolée}}$ a été effectué manuellement selon l'équation (4.1). Ce paramètre représente donc la proportion du réseau poreux libre de NAPL résiduel ne participant pas à l'écoulement aqueux ou aux transferts diffusifs. Une valeur nulle de $\theta_{\text{isolée}}$ a été assumée pour un $FC > 1$ étant donné le non-sens physique d'un $\theta_{\text{isolée}}$ négatif.

$$\theta_{\text{isolée}} = \theta \cdot (1 - FC) \quad (4.1)$$

Tableau 4.8. Répartition des zones hydrodynamiques pour MIM

Condition	$n_{\text{moyen}} (= \theta_{\text{sat}})^*$	$S_{\text{air, moyen}}/\theta_{\text{sat}} \dagger$ (1)	$S_{\text{rNAPL, moyen}}/\theta_{\text{sat}} \ddagger$ (2)	$\theta_{\text{m}}/\theta_{\text{sat}}$ (3)	$\theta_{\text{im}}/\theta_{\text{sat}}$ (4)	$\theta_{\text{isolée}}/\theta_{\text{sat}}$ (5)	Bilan (1+2+3+4+5)
C1R+25	0.329	0	0	0.58	0.33	0.09	1.00
C2R+25	0.329	0	0	0.55	0.35	0.10	1.00
C1R+0	0.329	0	0	0.64	0.34	0.02	1.00
C2R+0	0.329	0	0	0.62	0.36	0.02	1.00
C1R-30	0.329	0.17**	0	0.40	0.47	0.00	1.04
C2R-30	0.329	0.17**	0	0.30	0.50	0.00	0.97
C3INISAT	0.329	0	0.12‡	0.18	0.68	0.00	0.98
C4INISAT	0.329	0	0.12‡	0.27	0.52	0.04	0.95
C3INISEC	0.329	0	0.54	0.23	0.06	0.19	1.02
C4INISEC	0.329	0	0.54	0.33	0.06	0.04	0.97

* : $\theta = (\sum \theta_{\text{R+25}} + \sum \theta_{\text{R+0}})/4$

† : $S_{\text{air}}/\theta = [\theta - (\sum \theta_{\text{R-30}}/2)]/\theta$

‡ : $S_{\text{rNAPL}}/\theta = [\theta - (\sum \theta_{\text{INISAT ou INISEC}}/2)]/\theta$

** : valeurs calculées à partir des $\theta_{\text{corrigé}}$ (tableau 4.6) pour C1R-30 et C2R-30

‡ : valeurs calculées à partir de $\theta_{\text{corrigé}}$ (tableau 4.6) pour C3INISAT

Les résultats présentés au tableau 4.8 pour le duplicata R+25 montrent que le réseau poreux est majoritairement composé de zones hydrodynamiques convectives ($\theta_{\text{m}}/\theta = 55-58\%$) et de zones immobiles participant aux échanges diffusifs ($\theta_{\text{im}}/\theta = 33-35\%$). Une proportion d'environ 10% du réseau poreux est isolée de tout processus convectif, dispersif ou diffusif. Le duplicata R+0 montre que lors d'une diminution de la charge hydraulique, donc de la vitesse d'écoulement, la convection de la phase aqueuse est augmentée ($\theta_{\text{m}}/\theta = 62-64\%$) et les zones

isolées disparaissent.

Le duplicata R-30 montre que la répartition des zones hydrodynamiques a été modifiée suite à la désaturation des macropores. En effet, lorsque R-30 est comparé à R+0 (c.-à-d. pour un gradient hydraulique identique), les résultats montrent une augmentation de θ_{im} et une diminution de θ_m . De plus, le tableau 4.8 montre que la diminution de θ_m observée pour R-30 n'est pas entièrement attribuable à la désaturation des macropores.

L'influence de la présence de NAPL résiduel dépend fortement des conditions initiales de saturation hydrique lors de son emprisonnement. Les conditions INISAT et INISEC sont comparées à R+25 qui caractérise le sol sain pour une même gradient hydraulique, soit $i = 1.25$. Le tableau 4.8 montre que pour la condition INISAT, où le NAPL est emprisonné dans les pores sous forme de ganglions, l'effet sur la répartition des zones hydrodynamiques par rapport à R+25 est similaire à celui produit par la désaturation des macropores (R-30), mais plus prononcé. Ainsi, pour INISAT, l'immobilisation du réseau poreux est plus importante ($\theta_{im}/\theta = 52-68\%$) que pour R+25 et ce, au détriment des zones convectives ($\theta_m/\theta = 18-27\%$). Par ailleurs, les résultats obtenus pour la condition INISEC (tableau 4.8) montrent une diminution de la proportion de toutes les zones hydrodynamiques, à l'exception de $\theta_{isolée}$ pour C3INISEC.

d) Temps de séjour caractéristiques (TSC)

Les différents temps caractéristiques du séjour du soluté définis au chapitre III ont été déterminés à l'aide des résultats de modélisation des courbes d'élution du traceur. Les TSC ont permis de comparer les effets relatifs à la dispersion hydrodynamique, la convection par l'eau mobile et le transfert de masse diffusif entre les zones mobiles et immobiles.

Le tableau 4.9 montre qu'en comparaison à R+25, toutes les autres conditions présentent des t_m plus importants. Ceci s'explique par le fait que toutes ces conditions présentent une diminution de débit d'écoulement (tableau 4.5) par rapport à R+25, ce qui augmente le séjour du traceur dans les zones mobiles. La même remarque peut être faite concernant les t_M , à l'exception de la condition INISEC. Ceci s'explique par le fait que t_M dépend à la fois de θ_{im} et de λ (éq. (3.13)). On remarque donc que pour R+0, la réduction du débit a diminué θ_{im} mais a aussi

diminué λ , ce qui a produit un t_M plus élevé. Pour R-30 et INISAT, la diminution de débit a engendré une augmentation de θ_{im} , donc une augmentation de la quantité des échanges diffusifs, et une diminution de λ , donc une augmentation du temps de transfert diffusif. Pour INISEC, l'importante diminution à la fois de θ_{im} , et de λ peut indiquer un temps de séjour du traceur très important au sein du peu de zones immobiles existantes, mais aussi une disparition des zones immobiles et donc des échanges diffusifs étant donné l'obstruction des micropores par le NAPL résiduel.

Tableau 4.9 Temps caractéristiques du séjour du soluté en colonne

Condition	K_{im}	t_m (min)	\bar{t}_s (min)	t_M (min)	Pe	t_D (min)	t_M'	t_M'/t_m
C1R+25	0,572	8,411	13,224	10,842	11,111	0,757	2,510	0,298
C2R+25	0,637	6,109	10,000	8,067	11,111	0,550	1,917	0,314
C1R+0	0,530	11,494	17,586	13,250	11,111	1,034	3,000	0,261
C2R+0	0,577	8,532	13,452	9,538	11,111	0,768	2,213	0,259
C1R-30	1,177	76,471	166,471	127,500	7,143	10,706	31,664	0,414
C2R-30	1,650	26,316	69,737	15,000	8,333	3,158	3,524	0,134
C3INISAT	3,750	113,852	540,797	60,811	11,111	10,247	10,107	0,089
C4INISAT	1,889	357,143	1031,746	85,000	5,556	64,286	19,238	0,054
C3INISEC	0,267	62,500	79,167	200,000	5,882	10,625	33,241	0,532
C4INISEC	0,173	55,000	64,500	237,500	5,263	10,450	29,828	0,542

Les résultats du tableau 4.9 permettent aussi certaines observations à partir des comparaisons entre t_D et t_M' . Ainsi, pour toutes les conditions, la dispersion du traceur est dominée par le transfert diffusif, car $t_M' > t_D$. La seule exception est la condition INISAT où la dispersion hydrodynamique est dominante, car $t_M' < t_D$. De plus, les rapports t_M'/t_m permettent de caractériser l'hétérogénéité de l'écoulement. Ainsi, plus t_M'/t_m est élevé, plus l'écoulement est hétérogène. On remarque que INISAT présente le plus bas t_M'/t_m et il est donc possible de supposer que cette condition a engendré une homogénéisation de l'écoulement par rapport à R+25. Cette observation est cohérente avec la dominance du processus de dispersion hydrodynamique sur la dispersion du traceur.

L'élution du traceur a aussi été caractérisée par la percée du domaine d'écoulement pour chaque condition. Cette dernière correspond au nombre de V_v auquel la concentration relative (C/C_0) obtenue en sortie du domaine d'écoulement est de 0.5. Les temps de percée ont été

déterminés graphiquement à partir des courbes expérimentales d'éluion. Ils indiquent si l'éluion du traceur pour une condition hydrodynamique donnée a été plus rapide ($V_v < 1$) ou plus lente ($V_v > 1$) que pour un écoulement homogène. Dans le premier cas, ceci peut souligner la présence d'un écoulement préférentiel. Par contre, dans le second cas, ceci peut indiquer une interaction du traceur avec le sol. Les temps de percée sont présentés au tableau 4.10.

Tableau 4.10. Percée du traceur

Condition	Charge de pression (ψ) (cm)	# V_v
C1R+25	2.5	0.60
C2R+25	2.5	0.59
C1R+0	0	0.70
C2R+0	0	0.76
C1R-30	-3.0	0.64
C2R-30	-3.0	1.00
C3INISAT	2.5	1.05
C4INISAT	2.5	0.82
C3INISEC	2.5	0.37
C4INISEC	2.5	0.62

Le tableau 4.10 montre que pour les conditions saturées (R+25 et R+0), l'éluion du soluté a été accélérée par rapport à un écoulement homogène, ce qui indique la présence d'un écoulement préférentiel. Ces résultats montrent aussi que la diminution de ψ de R+25 à R+0 ralentit la percée du traceur. Les résultats obtenus pour R-30 montrent aussi un ralentissement moyen de la percée du traceur. Par contre, le duplicata R-30 montre une importante variabilité. Ainsi, C1R-30 montre un écoulement préférentiel plus important que R+0, alors que C2R-30 présente une percée équivalente celle pour un écoulement homogène.

Lorsque les conditions avec NAPL résiduel sont comparées avec R+25, on remarque des effets différents sur l'écoulement. Pour la condition INISAT, le NAPL résiduel a produit un ralentissement significatif de la percée du traceur. Par ailleurs, la condition INISEC a produit une accélération moyenne de la percée du traceur.

4.2.3.2 Discussion sur l'écoulement dans le sol sain et ses modifications par le NAPL résiduel

Les trois conditions hydrodynamiques étudiées pour le sol sain, soit R+25, R+0 et R-30,

ont permis de caractériser l'hétérogénéité de l'écoulement dans les colonnes de sol. D'une part, les deux essais en conditions saturées ont permis de caractériser le rôle de l'écoulement préférentiel en fonction de la vitesse d'écoulement. D'autre part, la condition non saturée a permis de mettre en évidence le rôle du réseau macroporeux dans l'hétérogénéité de l'écoulement. Finalement, les conditions INISAT et INISEC ont permis d'identifier les modifications hydrodynamiques engendrées par le NAPL résiduel.

a) Écoulement dans le sol sain : Hétérogénéité et écoulement préférentiel

En conditions saturées, les profils d'élution (figures 4.10a-b) sont asymétriques et montrent une percée rapide du traceur (tableau 4.10). Ces caractéristiques des profils d'élution laissent présumer d'un écoulement préférentiel. Ce dernier est généralement caractérisé par une infiltration rapide d'une partie importante du flux aqueux à travers des pores hautement conducteurs (Beven et Germann, 1982; Li et Ghodrati, 1994). Cet écoulement préférentiel entraîne un contournement de régions faiblement conductrices par la phase aqueuse (Bouma et coll., 1977 ; Sollins et Radulovich, 1988; Edwards et coll., 1993 ; Leith et coll., 1996) et donc un écoulement hétérogène.

Cette hétérogénéité de l'écoulement se reflète dans la répartition des zones hydrodynamiques. En effet, le tableau 4.8 montre que pour R+25, l'écoulement préférentiel résulte d'un contournement moyen des zones microporeuses de 44%, soit 34% de zones immobiles et 10% de zones isolées. Cette régionalisation de l'écoulement peut être causée par des zones de porosité distincte et/ou par des longueurs de diffusion différentes depuis les zones mobiles. Ce phénomène de contournement est typique de l'écoulement préférentiel et devrait diminuer avec la vitesse du flux infiltrant (White et coll., 1986). Une première indication de ceci est que la diminution de q de R+25 à R+0 (tableau 4.6) a entraîné un ralentissement de la percée du traceur (tableau 4.10) et, donc, une atténuation de l'écoulement préférentiel. De plus, pour R+0, le tableau 4.8 montre que le contournement obtenu est inférieur à celui obtenu pour R+25, soit en moyenne de 2% de zones isolées et 35% de zones immobiles. On remarque que la diminution du contournement avec la vitesse d'écoulement se traduit principalement par une diminution des zones isolées, ce qui démontre une dépendance de l'isolement poreux pour les conditions hydrodynamiques. Ainsi, une diminution de la vitesse d'infiltration favorise un

meilleur contact, à la fois convectif et diffusif, avec l'ensemble de la matrice poreuse. Dans le cas présent, le pourcentage de zones mobiles a augmenté en moyenne de 7% et celui des zones immobiles est demeuré constant. Il est peu probable que des zones isolées soient devenues directement mobiles. L'hypothèse avancée est plutôt qu'une partie des zones immobiles échangeant le traceur soient devenues mobiles et que des zones isolées aient pu profiter de la baisse de vitesse de convection pour absorber une partie du flux diffusif du traceur. Il y aurait donc eu à la fois augmentation des zones mobiles et des zones d'échange.

L'élution préférentielle du traceur s'observe dans la montée rapide des courbes de traçage. Par ailleurs, la traînée et l'asymétrie de ces courbes résultent d'une restitution plus lente du traceur ayant diffusé dans les zones immobiles. En effet, cette restitution est limitée par la vitesse de diffusion du traceur entre les zones mobiles et immobiles. Les temps caractéristiques du séjour du soluté, présentés au tableau 4.9, supportent cette observation. Ainsi, pour les conditions saturées (R+25 et R+0), les temps caractéristiques montrent une prédominance de l'influence du transfert diffusif sur la dispersion du soluté, car $t_M' > t_D$. De plus, $t_M > t_m$, ce qui explique la percée rapide du soluté et la présence d'une traînée et indique un séjour élevé du soluté dans les zones immobiles. La diminution de q de R+25 à R+0 (tableau 4.6) produit une diminution moyenne de t_M'/t_m , ce qui indique une diminution du temps de transfert diffusif par rapport au temps de convection. Cette diminution n'a toutefois pas été suffisante pour produire un étalement plus important du profil d'élution pour R+0.

La caractérisation de l'hétérogénéité de l'écoulement a été approfondie en déterminant le rôle joué par le réseau macroporeux dans l'écoulement préférentiel. Pour ce faire, les macropores ont été désaturés en appliquant une charge de pression de $\psi = -3$ cm H₂O à gradient hydraulique unitaire et l'écoulement a été caractérisé. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour la condition R+0, laquelle représente un écoulement saturé pour un même gradient hydraulique. Ainsi, on s'aperçoit que le réseau macroporeux est responsable en grande partie de l'hétérogénéité de l'écoulement, car, tel que mentionné précédemment, il draine 87% du flux darcien (q) et ne compte que pour 17% du volume poreux.

La modification de la répartition des zones hydrodynamiques pour R-30 (tableau 4.8)

permet d'affirmer le rôle des macropores dans l'hétérogénéité de l'écoulement. Le tableau 4.8 montre que la désaturation des macropores a immobilisé une proportion plus importante de zones microporeuses. En effet, toujours en comparaison à R+0, la proportion de zones mobiles a fortement diminué ($\theta_m = 30-40\%$) au profit des zones immobiles ($\theta_{im} = 47-50\%$). De plus, le réseau poreux ne compte plus de zones isolées. La perte de 17% du volume de pores due à la désaturation des macropores n'explique pas entièrement la diminution des θ_m de 28% en moyenne par rapport à R+0 (tableau 4.8). Ainsi, certaines zones mobiles en conditions saturées sont devenues immobiles en condition non saturée. Une explication de ce phénomène peut être proposée à partir de l'hypothèse, avancée par Seyfried et Rao (1987), stipulant que le réseau de chenaux préférentiels peut être en partie composé de régions macroporeuses reliant des régions mésoporeuses. Ceci implique que les macropores désaturés ne sont pas seulement constitués de réseaux macroporeux continus, mais aussi de régions macroporeuses discontinues assurant la connexité de zones mobiles de porosité intermédiaire. Ainsi, ces régions mésoporeuses intermédiaires sont immobilisées lors de la désaturation, car leur conductivité hydraulique dépend de leur connexion par les macropores, ce qui entraîne une augmentation de θ_{im} . La plus forte proportion de zones immobilisées par la désaturation des macropores augmente la quantité des échanges et rend compte en partie de l'augmentation de la traînée par rapport à R+0.

Les TSC (tableau 4.9) et les percées du traceur (tableau 4.10) pour le duplicata R-30 montrent une variabilité importante. D'après l'analyse des TSC (tableau 4.9), le rapport t_M'/t_m pour C1R-30 indique que l'écoulement est resté très hétérogène, malgré la désaturation des macropores. Le réplikat C1R-30 montre aussi une percée du traceur équivalente à celle observée pour le duplicata R+0. Pour de faibles succions (< -1 kPa), certains auteurs ont aussi remarqué une asymétrie des profils d'élution du traceur (ex. Seyfried et Rao, 1987). Dans le cas présent, seules les zones macroporeuses sont drainées et il est possible que des pores de taille intermédiaire, des mésopores, conducteurs de -0.3 à -30 kPa (Luxmoore, 1980), permettent un écoulement préférentiel mais à un débit beaucoup plus faible (Beven et Germann, 1982; Wilson et Luxmoore, 1988). D'autre part, le réplikat C2R-30 présente un t_M'/t_m indiquant une homogénéisation de l'écoulement par rapport à R+0. La percée du traceur de 1 Vv pour ce réplikat (tableau 4.10) confirme d'ailleurs cette observation. De plus, le tableau 4.9 montre que, suite à la désaturation de macropores, le processus dominant la dispersion du soluté est resté le transfert diffusif, car $t_M' >$

t_D pour le duplicata R-30.

Étant donné l'importante variabilité observée dans le duplicata R-30, il est impossible d'affirmer si la désaturation des macropores a entraîné une homogénéisation du flux par rapport à R+0. Ceci montre que les paramètres macroscopiques de mise en place des colonnes, bien que reproductibles, ne permettent pas de tenir compte de la variabilité microscopique des phases et de leur agencement. Ainsi, le rôle des macropores dans l'écoulement aqueux est dépendant de la distribution et de la connexité initiales du réseau poreux.

b) Influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux

En comparant les conditions INISAT et INISEC avec R+25, donc pour un gradient hydraulique identique ($i = 1.25$), l'influence de la présence de NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux a été observée selon le mode d'emprisonnement du NAPL. Aussi, cette influence a été interprétée en fonction des caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement préférentiel définies à l'aide de R+0 et R-30.

i) Condition INISAT

L'éluion obtenue pour INISAT montre une percée plus tardive du traceur que pour R+25 ainsi qu'une traînée plus importante (figure 4.10d; tableau 4.10). La condition INISAT modifie fortement la répartition des zones hydrodynamiques. La proportion de zones mobiles est diminuée de 34% en moyenne et ce, en partie au profit des zones immobiles qui ont augmentées de 26% (tableau 4.8). La perte de zones mobiles est aussi attribuable à l'occupation moyenne de 12% du réseau poreux (tableau 4.8). Aussi, la présence de NAPL résiduel ne semble pas produire de zones isolées significatives, car $\theta_{\text{isolée}} = 0-4\%$. La diminution de θ_m représente donc une modification de la configuration du réseau d'écoulement due à la présence du NAPL résultant d'une immobilisation de zones préalablement mobiles. D'après les calculs de L_{max} , les ganglions de NAPL sont de taille suffisante pour occuper les mésopores les plus importants (section 4.2.3.1a; tableau 4.4), diminuant ainsi la connexité du réseau mésoporeux et en immobilisant une proportion plus grande que pour R+25.

La condition INISAT a produit une diminution de q de deux ordres de grandeur par rapport à R+25 (tableau 4.6), ce qui a entraîné une augmentation significative des temps de convection (t_m) et des temps de diffusion (t_M'). Ceci s'explique par le fait que la phase aqueuse s'écoule plus lentement à travers les zones mobiles ce qui permet un transfert diffusif plus important vers les zones immobiles. Par ailleurs, les t_M'/t_m sont plus faible, ce qui indique un séjour dans les zones de diffusion par rapport aux zones de convection moindre que pour R+25. Ceci indique aussi une homogénéisation de l'écoulement par rapport à R+25, causant un élargissement du profil et un pic d'élution plus tardif. Aussi, puisque $t_M' < t_D$, le processus de dispersion hydrodynamique domine la dispersion du traceur, ce qui est cohérent avec une homogénéisation de l'écoulement.

ii) Condition INISEC

Qualitativement, la condition INISEC montre un profil plus près de celui obtenu pour R+25 que de celui obtenu pour INISAT (figures 4.10a,d,e). Le tableau 4.10 montre une accélération de la percée du traceur par rapport à R+25 pour C3INISEC, alors que pour C4INISEC, la percée est similaire à R+25. Ainsi, la condition INISEC produit un écoulement préférentiel important et ce, malgré la diminution de q d'un ordre de grandeur. De plus, la concentration relative (C/C_0) maximale est supérieure à R+25 de plus de 0.15 (figure 4.10e), ce qui indique une réduction de la dispersion du traceur et laisse présumer d'une réduction des échanges diffusifs avec les zones immobiles. Les conditions d'emprisonnement du NAPL expliquent cette situation, car, tel que discuté précédemment, seuls les macropores et les mésopores de taille importante sont restés conducteurs de la phase aqueuse pour INISEC.

Comme le montre le tableau 4.8, INISEC a modifié le rapport des zones hydrodynamiques. La condition INISEC a engendré une isolation du réseau poreux variable, soit $0.04 < \theta_{isolée} < 0.19$ (tableau 4.8). Par ailleurs, la proportion des zones immobiles a chuté d'environ 29% par rapport R+25 et d'environ 54% par rapport à INISAT (tableau 4.8). La proportion des zones mobiles (θ_m) a diminué de 28% par rapport à R+25 et est du même ordre que pour INISAT (tableau 4.8). Ainsi, INISEC a accentué l'écoulement préférentiel en confinant la phase aqueuse dans les macropores et en empêchant le traceur de diffuser dans les zones

microporeuses, alors que pour INISAT l'écoulement préférentiel a été diminué et les échanges diffusifs ont pris plus d'importance. Cet effet est relié à la mouillabilité préférentielle du sol pour le NAPL en condition INISEC. En effet, le NAPL étant le premier liquide à pénétrer dans le sol, il a été immobilisé dans les régions microporeuses et sur les surfaces solides lorsque la phase aqueuse a été injectée. Cette dernière a alors été confinée au centre de macropores. Dans la réalité, la condition INISEC produit une mouillabilité maximale du sol IDA pour le NAPL. Étant donné que la majorité des surfaces dans le sol IDA sont des silicates mouillés préférentiellement par la phase aqueuse, il est possible que la distribution du NAPL résiduel obtenue pour INISEC se modifie pour des temps de percolation aqueuse plus longs. Ainsi, la phase aqueuse pourrait mouiller à nouveau les surfaces des silicates et déplacer le NAPL vers les centres des pores, produisant des conditions intermédiaires d'emprisonnement. Comme de telles conditions intermédiaires sont complexes à évaluer, puisqu'elles évoluent dans le temps et l'espace, il était hors du cadre de ce travail d'en faire l'étude. L'utilisation de conditions limites de mouillabilité pour le NAPL a par ailleurs permis d'obtenir une enveloppe d'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux.

En ce qui concerne les TSC, INISEC diffère de manière significative de INISAT quant à son effet sur les conditions d'écoulement observées pour R+25. Ainsi, INISEC produit des temps de convection (t_m) plus longs que pour R+25, mais plus courts que pour INISAT (tableau 4.9). Par ailleurs, les temps de diffusion (t_M') sont plus importants que pour R+25 et pour INISAT. Cette augmentation significative des t_M' résulte des coefficients de transfert diffusif (λ) négligeables observés et de l'importante diminution de θ_{im} (tableau 4.6). Les faibles λ indiquent plutôt une disparition presque totale des transferts diffusifs que des temps de diffusion très longs. Le recouvrement des surfaces solides par le NAPL résiduel, considéré par le modèle conceptuel comme un mode d'emprisonnement dominant pour INISEC, empêcherait effectivement tout transfert de soluté vers les surfaces. De plus, l'importante réduction de θ_{im} pour INISEC (tableau 4.8), ce qui indique une obstruction presque totale des régions microporeuses par le NAPL, justifie cette hypothèse quant à la disparition des échanges diffusifs. Aussi, INISEC produit des t_M'/t_m importants (tableau 4.9), ce qui justifie les courbes de traçage serrées (figure 4.10e), caractérisées par une asymétrie semblable à R+25, un pic d'élution précoce et la présence d'une traînée. De manière similaire à R+25 et R+0, la majeure partie de la masse de soluté est

transportée par l'eau mobile alors qu'une proportion plus faible du soluté séjourne plus longtemps dans une faible proportion de zones immobiles. La dispersion du soluté est donc dominée par le processus de transfert diffusif ($t_M' > t_D$).

c) Synthèse de la caractérisation de l'écoulement aqueux

La modélisation de l'écoulement a montré que le sol sain possède un écoulement hétérogène composé de zones mobiles et de zones immobiles. La modélisation a aussi permis de confirmer les hypothèses du modèle conceptuel quant à la présence dans le sol de régions poreuses de caractéristiques hydrodynamiques différentes. Au volet I, la présence d'un écoulement préférentiel a été soulignée. Lors du volet II, la modélisation de l'écoulement a permis d'identifier les causes de cet écoulement préférentiel, soit la présence de macropores ainsi que d'un réseau mésoporeux dont la connexité est assurée par zones macroporeuses. En conditions saturées, la présence de ces chenaux préférentiels entraîne un contournement important des régions microporeuses par la phase aqueuse infiltrante. L'influence des chenaux préférentiels sur l'écoulement aqueux dépend des conditions hydrodynamiques, notamment de la charge hydraulique et du degré de saturation.

L'hétérogénéité de l'écoulement est particulièrement importante en conditions saturées, où les macropores participent à l'écoulement et drainent une proportion importante du flux aqueux. Les proportions des zones hydrodynamiques montrent qu'avec une diminution de q , un meilleur contact de la solution infiltrante avec le réseau microporeux est obtenu, car des zones immobiles deviennent mobiles et les échanges diffusifs sont plus importants. L'écoulement en condition non saturée souligne la présence d'un réseau mésoporeux participant aussi à l'écoulement préférentiel en dépit de la désaturation des macropores. Cet écoulement préférentiel mésoporeux est caractérisé par une percée moyenne du traceur équivalente aux conditions saturées et par une traînée plus importante des profils d'élution. Cette dernière est principalement due à l'augmentation de la proportion de zones immobiles en l'absence des macropores.

L'influence du NAPL sur le système hydrodynamique caractérisant le sol sain dépend fortement du mode de son emprisonnement. Lorsque le NAPL résiduel est emprisonné sous forme de ganglions au centre des pores (condition INSAT), les résultats ont montré qu'il se loge

dans les mésopores supérieurs et accentue ainsi l'hétérogénéité du réseau poreux. Ceci entraîne une diminution de la proportion de zones mobiles et augmente la proportion de zones immobiles. Par contre, bien qu'elle produise une hétérogénéité plus importante du réseau poreux, la condition INISAT a homogénéisé l'écoulement aqueux en diminuant le flux darcien de deux ordres de grandeur et en augmentant le temps de séjour convectif. D'autre part, lorsque le NAPL résiduel occupe les micropores et les surfaces des macropores (condition INISEC), l'écoulement préférentiel est accentué par rapport au sol sain et ce, en dépit d'une diminution d'un ordre de grandeur du flux darcien. Pour ce type d'emprisonnement du NAPL, la phase aqueuse infiltrante ne s'écoule que par les macropores libres de NAPL et les échanges diffusifs du traceur entre les zones mobiles et immobiles sont pratiquement éliminés.

Lorsque les résultats obtenus pour INISAT sont comparés à ceux obtenus lors du volet I, on s'aperçoit que pour des conditions similaires de mise en place du NAPL (c.-à-d. sol IDA, un dispositif de mise en place et une vitesse de déplacement par la phase aqueuse identiques, $S_{r,NAPL}$ similaire, même NAPL), l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux est très différente. En effet, le volet I a montré que le NAPL résiduel accentue l'écoulement préférentiel et augmente l'hétérogénéité du flux aqueux. La cause de cette apparente contradiction sont les conditions expérimentales utilisées, notamment du dispositif d'injection de la solution aqueuse. Lors du volet I, une pompe péristaltique a été utilisée afin d'injecter la solution dans les colonnes de sol et ce, à *débit fixe pour toutes les conditions*. Ainsi, en présence de NAPL résiduel, l'aire transversale participant à l'écoulement aqueux étant diminuée, la vitesse d'écoulement a été augmentée, le sol devant transmettre le débit fixé par la pompe. Par contre, lors du volet II, le débit d'écoulement a été conditionné par la réponse du sol à la *charge hydraulique constante* imposée à l'entrée de la colonne. Ainsi, pour une diminution de l'aire transversale, une diminution correspondante du débit et de la vitesse d'écoulement ont été observées.

Les résultats du volet I ont permis de déterminer que l'effet du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux dépend de ses propriétés physiques et que cet effet est de nature hydrodynamique. Quant aux caractéristiques de cet effet, le volet II a permis de souligner qu'un sol contenant un NAPL résiduel, emprisonné lors de conditions initiales de saturation hydrique, entraîne une diminution de q et une homogénéisation du flux aqueux. Par contre, les résultats du

volet I laissent présumer qu'une augmentation de la charge hydraulique induirait une augmentation de q et de la vitesse d'écoulement, ce qui accentuerait éventuellement l'écoulement préférentiel et augmenterait l'hétérogénéité du flux aqueux.

Les résultats obtenus soulignent que des mécanismes d'emprisonnement du NAPL identiques peuvent engendrer des modifications de l'écoulement différentes selon les conditions initiales du système. Le choix du dispositif expérimental est un élément primordial, car il conditionnera les résultats attendus.

4.2.3.3 Transfert des métaux lourds : Caractérisation et influence du NAPL résiduel

a) Cinétiques de rétention

La cinétique de rétention des métaux lourds a été déterminée en système fermé (voir chapitre III) afin d'obtenir des conditions de réaction optimales. Ces dernières sont comparées aux conditions dynamiques des colonnes de sol à la section suivante, notamment aux valeurs de TSC calculées pour chacune des conditions. Ceci a permis de conclure sur le rôle de l'hydrodynamique et de la structure dans la rétention des métaux lourds.

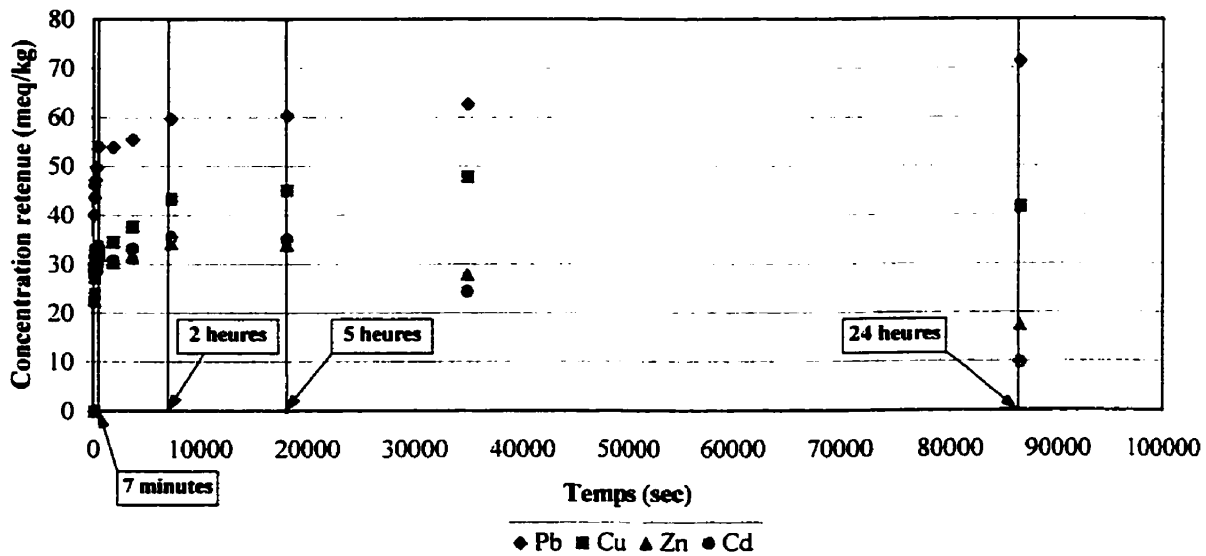


Figure 4.11 Concentrations solides des métaux lourds en fonction du temps de réaction

Les courbes de suivi des concentrations solides de métaux lourds en fonction du temps sont présentées à la figure 4.11. Ces courbes ont été obtenues à partir des courbes de suivi des concentrations aqueuses en fonction du temps obtenues expérimentalement. On note d'abord une augmentation rapide de la concentration retenue de tous les métaux lors des sept premières minutes de réaction. Entre sept minutes et 2 heures, les concentrations retenues augmentent progressivement pour atteindre un plateau de rétention qui se maintient jusqu'à 5 heures. L'équilibre entre les métaux lourds et le sol, caractérisé par ce plateau, montre la séquence préférentielle de rétention $Pb > Cu > Zn > Cd$. Ainsi, le Pb et le Cu montrent une plus forte affinité pour la phase solide que le Cd et le Zn. Notons que cette séquence préférentielle est identifiable dès les 7 premières minutes de réaction.

Pour des temps de réaction plus longs, soit de 5 à 24 heures, l'équilibre entre les métaux lourds et le sol change. Ainsi, à partir de 5 heures de réaction, les concentrations solides de Cd, Zn et Cu diminuent jusqu'à 24 heures alors que celle du Pb augmente. La diminution de la concentration solide est plus marquée pour le Cd et le Zn que pour le Cu. Notons que les concentrations à 24 heures correspondent à celles obtenues lors des isothermes de rétention pour une concentration initiale de $2.5(10^{-2})$ eq/L. Ces concentrations sont considérées comme étant la capacité de rétention du sol à 24 heures pour chaque métal. D'après la figure 4.11, il apparaît que l'équilibre entre les métaux lourds est fonction du temps de réaction. Ainsi, des mécanismes de réaction dominants avant 5 heures de réaction sont remplacés par d'autres mécanismes entre 5 et 24 heures. De plus, les courbes laissent présumer que cette modification de l'équilibre se poursuit pour des temps supérieurs à 24 heures. Afin d'isoler et identifier les mécanismes particuliers contrôlant la rétention métallique en fonction du temps, un contrôle des conditions géochimiques (ex. contrôle du pH) aurait pu être effectué lors de l'expérimentation. Toutefois, comme pour les isothermes de rétention (voir chapitre III), le pH du système n'a pas été contrôlé, car l'objectif de ces essais était de mesurer l'évolution dans le temps de la rétention globale des métaux lourds et non pas celle due à un mécanisme de rétention particulier. Finalement, à des fins de comparaison avec les résultats de rétention des métaux lourds obtenus en colonnes de sol, il apparaît qu'un temps de réaction de 24 heures est supérieur aux TSC calculés pour toutes les conditions expérimentales (tableau 4.9). Ainsi, les résultats de cinétique de rétention permettent de

caractériser les interactions entre les métaux lourds et le sol pour les conditions expérimentales utilisées.

Les résultats de la figure 4.11 peuvent aussi être interprétés, tel que présenté à la figure 4.12, selon le pourcentage de la capacité de rétention à 24 heures qui a été atteint en fonction du temps de réaction. Ces résultats montrent que les concentration de Cd et de Zn dans la phase solide dépassent les capacités de rétention du sol à 24 heures pour ces métaux. Par ailleurs, la figure 4.11 montre que le Cd et le Zn sont moins retenus que le Pb et le Cu. Ainsi, il semble que, avec le temps, la rétention plus importante de Pb et de Cu a entraîné le relargage de Cd et de Zn préalablement retenus par la phase solide. Ceci montre que le Pb et le Cu sont en compétition avec le Cd et le Zn pour des sites de rétention et que le Pb et le Cu montrent une affinité plus importante pour la phase solide que le Cd et le Zn (voir figure 4.11). Ainsi, la compétition entre les métaux lourds pour les sites de rétention et leurs cinétiques de rétention respectives influencent fortement les concentrations de métalliques retenues.

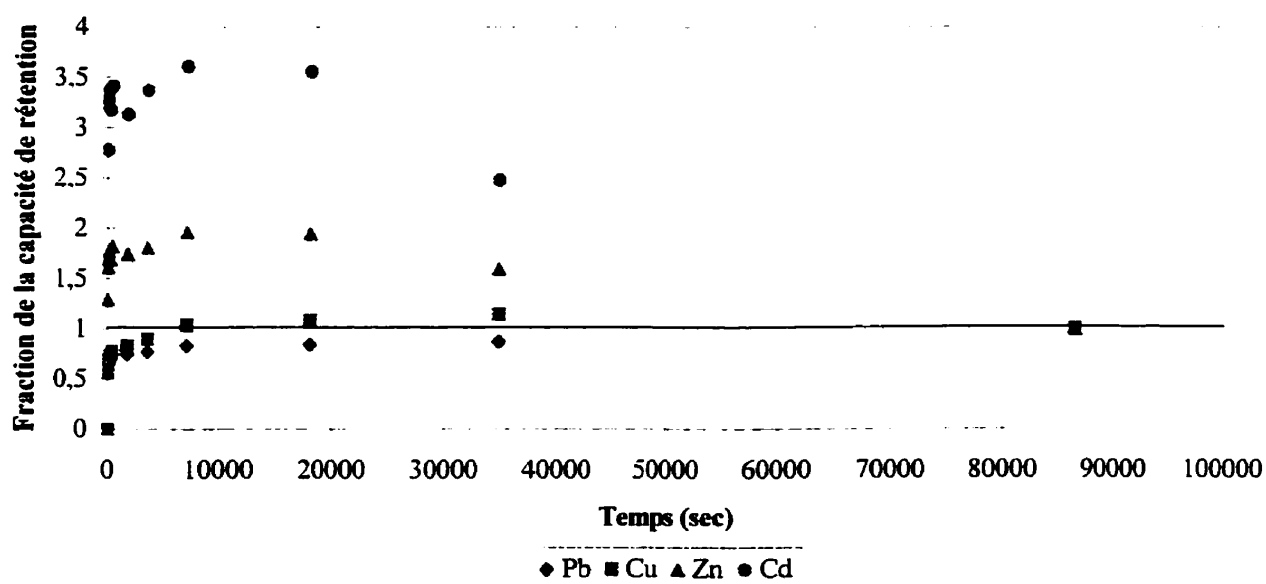


Figure 4.12 Fraction de la capacité de rétention à 24 heures en fonction du temps de réaction

Le comportement réactif du sol vis-à-vis des métaux lourds varie donc dans le temps sur une période de 24 heures. Ces variations sont importantes car le temps de séjour moyen d'un soluté dans les colonnes de sol varie de 10 minutes à 17 heures. Ainsi, selon le temps qu'un métal

lourds passera dans une colonne de sol, la capacité de rétention du sol pour ce métal lourd pourra changer tel qu'observé aux figures 4.9 et 4.10. Ces considérations sont abordées aux sections suivantes.

b) Éluion des métaux lourds

Les résultats d'éluion des métaux lourds dans les colonnes de sol pour les différentes conditions hydrodynamiques sont présentés aux figures 4.13a-d. Ces figures présentent les profils moyens pour des duplicatas de chaque condition. L'injection de la solution de métaux lourds a été effectuée en utilisant les mêmes conditions hydrodynamiques que pour les traçages, à la différence que le mode d'injection choisi a été l'injection continue (ou injection en échelon) plutôt que l'injection ponctuelle (ou injection en créneau). Ce type d'injection a été préféré, car lors d'une injection de métaux aqueux, la fermeture d'un créneau requiert un temps significativement plus long étant donné l'irréversibilité des réactions entre les métaux et le sol.

Un indicateur du degré d'interaction entre les métaux lourds et le sol est le retard de leur éluion par rapport à celle du traceur. Ce dernier est souvent exprimé en fonction d'un coefficient (R) basé sur une répartition linéaire entre la concentration de métaux dissous et leur concentration solide (Fetter, 1993). Toutefois, il serait risqué de considérer la rétention compétitive de plusieurs métaux par le sol comme un processus linéaire. D'autres isothermes sont souvent utilisés afin de rendre compte de la non-linéarité de la rétention (isothermes de Freundlich) et de mécanismes de rétention spécifiques (isothermes de Langmuir) (Fetter, 1993). Au chapitre III, des isothermes de Freundlich ont été appliqués aux données de rétention en système fermé afin de représenter la rétention métallique globale (figure 3.5). Les coefficients K_F et N des isothermes de Freundlich (tableau 3.6) ont servi à calculer le facteur de retard de Freundlich (R_F) pour les métaux lourds et ce, à l'aide de l'équation (3.3)³. Aussi, un autre facteur de retard (R) a été déterminé graphiquement à partir des courbes d'éluion en calculant le rapport du V_v effectif (V_{ve}) à la percée des métaux au V_{ve} à la percée du traceur, soit :

$$R = V_{ve\text{ percée métaux}} / V_{ve\text{ percée traceur}} \quad (4.2)$$

³ Les paramètres utilisés pour le calcul de R_F sont : $C_s = C_o = 2.5(10^{-2})$ eq/L; $\theta =$ valeurs du tableau 4.6

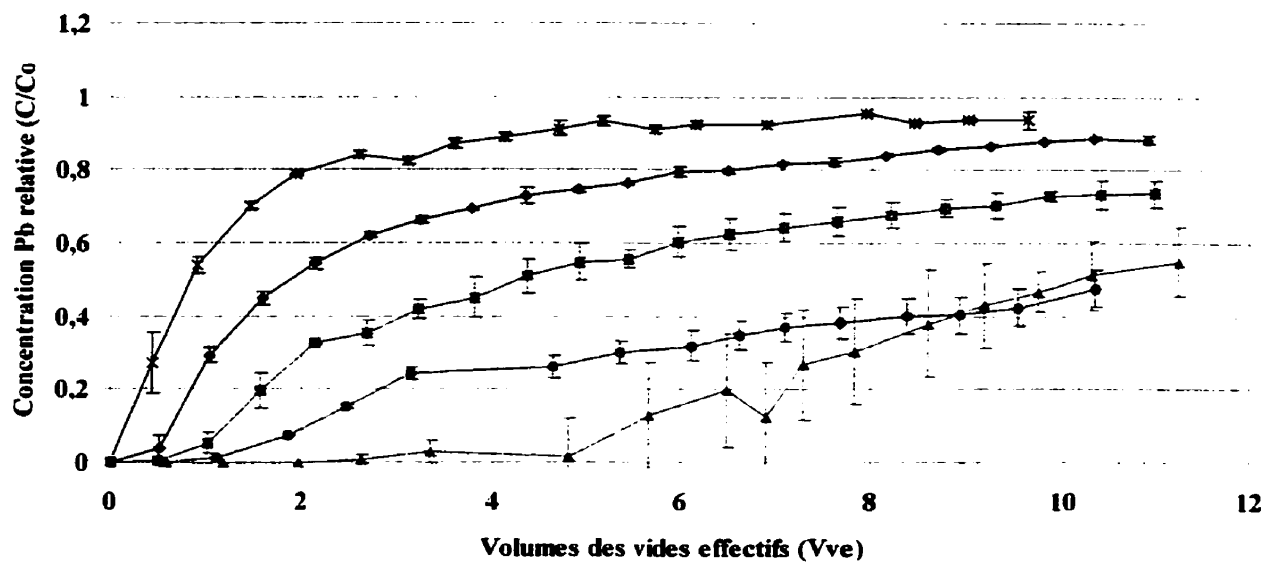


Figure 4.13a Profils d'élution du Pb

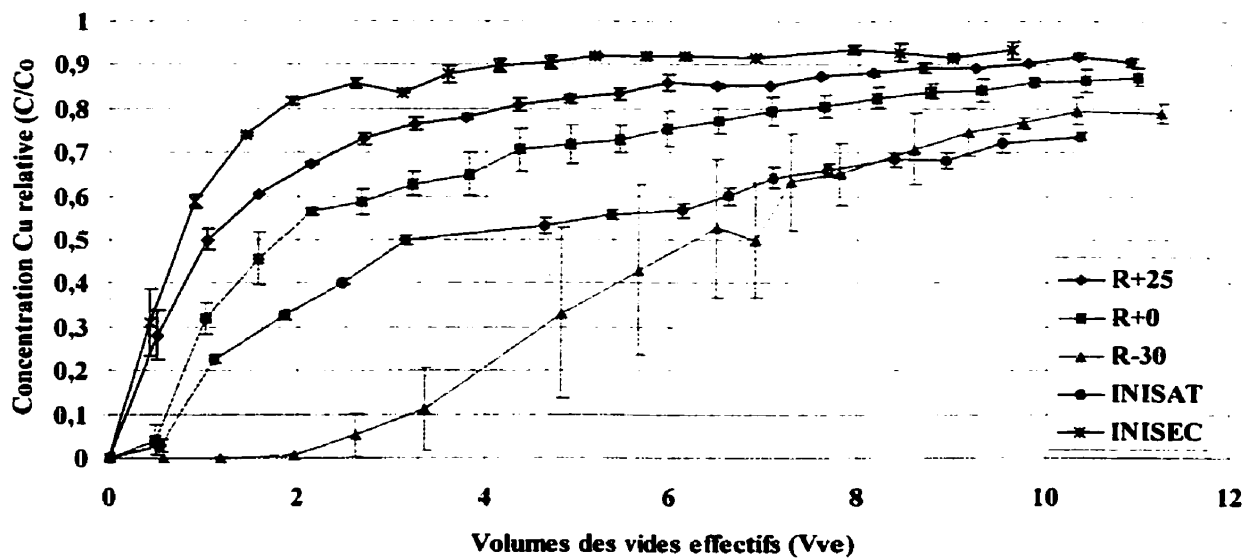


Figure 4.13b Profils d'élution du Cu

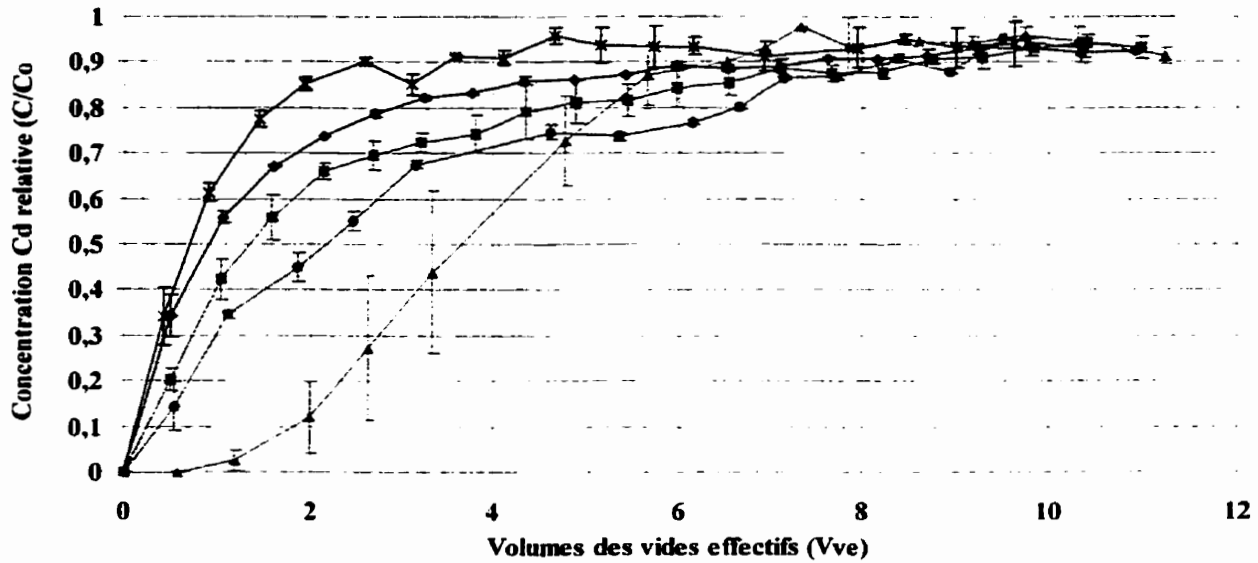


Figure 4.13c Profils d'élution du Cd

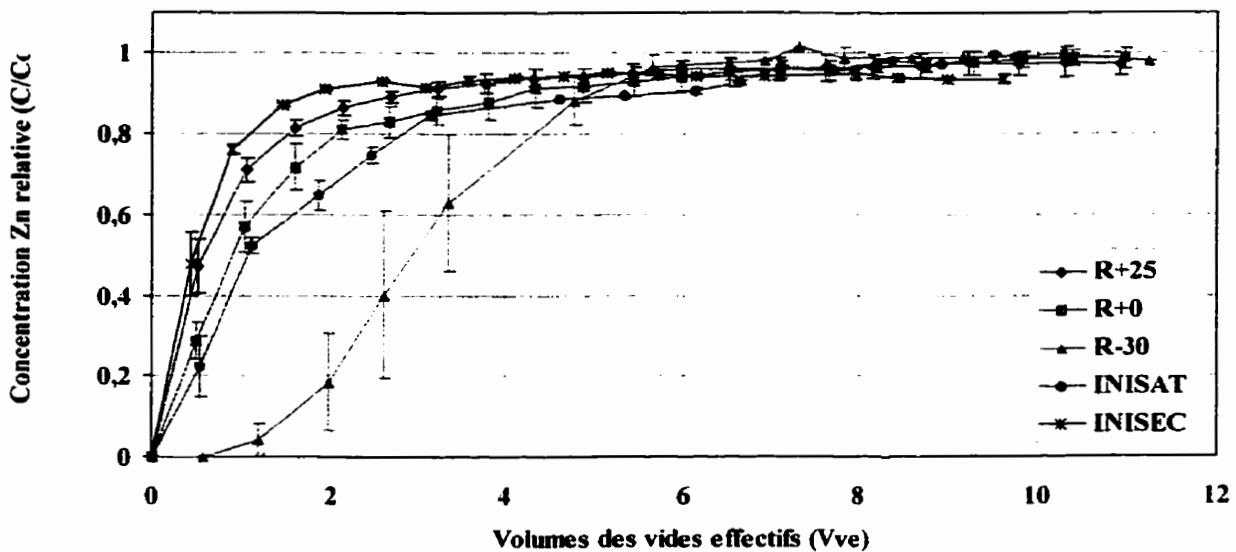


Figure 4.13d Profils d'élution du Zn

Les percées des métaux lourds ainsi que les R et R_F sont présentés aux tableaux 4.11 et 4.12 respectivement. Les percées (tableau 4.11) montrent que tous les métaux lourds ont été retardés en comparaison au traceur et ce, pour la majorité des conditions hydrodynamiques, ce qui est typique des solutés réactifs. Le Zn fait exception à ce comportement pour les conditions

C2R+25 et C4INISEC où il présente une percée accélérée par rapport au traceur. Aucune hypothèse satisfaisante ne peut être avancée pour expliquer cette accélération du Zn. La cinétique de rétention montre que le Zn et le Cd sont relargués dans la solution pour des temps de réaction supérieurs à 5 heures (figure 4.11). Considérant les temps moyens de séjour de 10 à 75 minutes pour R+25 et C4INISEC (tableau 4.9), il est improbable que ce phénomène ait pu causer une accélération de l'élution du Zn.

Tous les métaux interagissent avec la phase solide et ce, pour tous les types d'écoulements (tableaux 4.11 et 4.12). Les percées et les facteurs de retard montrent que la séquence préférentielle d'interaction avec le sol pour toutes les conditions expérimentales est Pb > Cu > Cd > Zn. Ceci confirme la séquence d'interaction observée lors des essais cinétiques (figure 4.11).

Tableau 4.11 Percées des métaux lourds (#Vve)

Condition	Cu	Cd	Pb	Zn
C1R+25	1.15	0.95	1.98	0.69
C2R+25	0.97	0.83	1.75	0.47
C1R+0	1.95	1.55	4.85	1.04
C2R+0	1.51	1.15	3.63	0.80
C1R-30	5.51	3.20	9.24	2.62
C2R-30	6.91	4.83	> Vve _{max}	3.91
C3INISAT	3.35	2.47	10.77	1.15
C4INISAT	3.87	2.08	> Vve _{max}	1.09
C3INISEC	0.68	0.62	0.76	0.39
C4INISEC	0.79	0.76	0.87	0.57

Tableau 4.12 Facteurs de retard

Condition	R				R _F			
	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn
C1R+25	1.92	1.58	3.30	1.15	5.81	5.34	8.56	2.61
C2R+25	1.39	1.19	2.50	0.67	5.34	4.91	7.82	2.45
C1R+0	3.30	2.63	8.22	1.76	5.81	5.34	8.56	2.61
C2R+0	1.99	1.51	4.78	1.05	5.34	4.91	7.82	2.45
C1R-30	8.61	5.00	14.44	4.09	6.30	5.78	9.33	2.78
C2R-30	6.91	4.83	> 10.43	3.91	6.66	6.11	9.90	2.90
C3INISAT	3,19	2.35	10.26	1.10	5.97	5.48	8.81	2.67
C4INISAT	4.72	2.54	> 11.74	1.33	6.36	5.84	9.42	2.80
C3INISEC	1.84	1.68	2.05	1.05	10.56	9.62	16.02	4.20
C4INISEC	1.27	1.23	1.41	0.92	11.49	10.47	17.49	4.52

i) Élution des métaux lourds dans le sol sain

En comparant les trois conditions expérimentales imposées au sol sain, il est possible de dégager l'influence de l'écoulement préférentiel sur l'élution métallique en l'absence de NAPL résiduel. Parmi ces conditions, R+25 présente les percées les plus rapides et les facteurs de retard (R) les plus faibles. Ces derniers présentent les écarts les plus élevés par rapport aux R_F , indiquant ainsi un éloignement plus important des réactions de rétention métallique par rapport à l'équilibre obtenu en système fermé à 24 heures.

La condition R+0 montre que la diminution de la charge hydraulique, et donc de la vitesse d'écoulement, a produit une élution plus lente des métaux lourds. En effet, pour tous les métaux lourds, les courbes d'élution pour R+0 atteignent des valeurs de C/C_0 moins élevées que pour R+25 (figures 4.13a-d) et montrent des percées plus tardives. Les R pour R+0 sont plus élevés et les écarts par rapport aux R_F sont moins importants. Ces écarts restent toutefois significatifs et soulignent également un état de déséquilibre chimique entre les métaux lourds et les surfaces solides pour R+0.

La condition R-30 montre que la désaturation des macropores a un effet important sur l'élution des métaux lourds. Pour cette condition, l'élution de tous les métaux lourds est fortement ralentie et les R ont largement augmenté. Ces derniers ont atteint et/ou dépassé les R_F pour le Cu, le Pb et le Zn. Ceci indique que pour la conditions R-30, l'importante diminution de q (tableau 4.6) a permis aux réactions de rétention de s'approcher de l'équilibre atteint en système fermé, ralentissant ainsi l'élution des métaux lourds. Par comparaison avec R+0, R-30 souligne l'influence du réseau macroporeux sur l'élution des métaux lourds. En effet, lorsque les macropores sont saturés, ils permettent un écoulement préférentiel important qui diminue grandement le potentiel de rétention métallique du sol.

Les facteurs de retard ont permis de caractériser de manière globale et qualitative les interactions des métaux lourds avec le sol et ce, en ne prenant en compte que leur transport convectif. Il est donc nécessaire de détailler l'interprétation de l'élution des métaux lourds à la lumière des autres processus de transport mis en évidence à la section 4.2.3.6.

Les répartitions des zones hydrodynamiques, présentées au tableau 4.8, permettent de caractériser l'hétérogénéité de l'écoulement aqueux mais aussi de définir la quantité de zones disponibles pour la rétention métallique. En effet, en posant l'hypothèse que les zones immobiles présentent un potentiel élevé de rétention métallique, étant donné leur surface spécifique plus élevée, il est possible de corréler θ_{im} au retard observé dans l'élution des métaux lourds. Ainsi, le retard le moins important a été observé pour R+25 (tableau 4.12) alors que θ_{im} pour cette condition est le plus faible (tableau 4.8). De même, le retard le plus important a été observé pour R-30 (tableau 4.12) alors que cette condition a engendré une augmentation importante de θ_{im} (tableau 4.8). Ainsi, le potentiel réactif du sol pour une condition expérimentale donnée augmente avec θ_{im} . En comparant les θ_{im} pour R+0 et R-30, il est possible de conclure que les macropores, en conditions saturées, produisent une diminution de la proportion de zones immobiles ainsi qu'un contournement important de ces zones, ce qui diminue grandement le potentiel de rétention métallique du sol.

Il est aussi important de mentionner que les zones mobiles ne sont pas dépourvues de potentiel de rétention métallique. Par contre, ce dernier y est plus faible étant donné la surface spécifique moins importante de ces zones. Notons finalement que le seul fait que θ_{im} soit élevé ne garantit pas une rétention métallique plus importante. Pour ce faire, les métaux doivent pouvoir atteindre ces zones et y rester suffisamment longtemps pour que les réactions de rétention aient lieu. De la même manière, le séjour des métaux lourds dans les zones mobiles doit être suffisamment élevé pour qu'ils puissent y être retenus. Il est donc nécessaire d'analyser la distribution des TSC (tableau 4.9) et de comparer ces derniers aux données obtenues sur la cinétique de rétention (figures 4.9 et 4.10).

Les TSC pour les conditions saturées (c.-à-d. R+25 et R+0) montrent que la dispersion des solutés est dominée par le transfert diffusif, car $t_M' > t_D$ (tableau 4.9). Les réactions de rétention sont donc limitées par la diffusion des métaux lourds vers les surfaces réactives présentes dans les zones immobiles. Par ailleurs, les valeurs de t_M pour R+25 indiquent que le séjour des solutés dans les zones immobiles est inférieur au plateau réactif de 2 à 5 heures observé à partir des données de cinétique de rétention (section 4.2.3.3a; figure 4.11). Ceci souligne que le séjour des métaux lourds dans les zones immobiles pour R+25 a pu être suffisant pour permettre leur

rétenion, mais que le processus de rétenion n'est pas à l'équilibre et se situe dans une zone où la rétenion varie sur de courts intervalles de temps. Aussi, le contournement important des zones immobiles par la phase aqueuse infiltrante a défavorisé une rétenion importante dans ces zones. D'autre part, le temps de séjour des solutés dans les zones mobiles (t_m) s'est révélé inférieur à 10 minutes (tableau 4.9), ce qui indique que la rétenion des métaux lourds dans ces zones a été limitée par la convection rapide de la phase aqueuse.

L'impact de l'écoulement préférentiel sur les temps de séjour et la rétenion métallique dans les zones mobiles et immobiles est mis en évidence par la diminution de q de R+25 à R+0. Cette dernière entraîne une augmentation de t_m et t_M , ces paramètres restant toutefois inférieurs au plateau de rétenion métallique situé entre 2 et 5 heures. Les réactions de rétenion pour R+0 sont donc restées limitées à la fois par leur cinétique et par la convection et les taux de diffusion vers les zones immobiles. Néanmoins, l'augmentation de t_m et t_M a produit un ralentissement et une diminution de l'élution des métaux lourds pour R+0 (figures 4.13a-d; tableau 4.12). L'écoulement préférentiel et le contournement des régions microporeuses est resté néanmoins significatif pour R+0 et le ralentissement de l'élution a été moins important pour le Cd et le Zn (figures 4.13c-d; tableau 4.12), ces derniers présentant une plus faible affinité pour la phase solide. Notons aussi que, bien que le t_m ait augmenté pour R+0, l'augmentation de l'écoulement à travers les zones mobiles (c.-à-d. augmentation de θ_m) limite l'efficacité de cette accroissement du temps séjour convectif car la surface spécifique des zones mobiles est plus faible que dans les zones immobiles.

Le rôle du réseaux macroporeux sur l'élution métallique à été mis en évidence par R-30. En effet, lorsque les macropores sont désaturés, on observe un retard de tous les métaux de 2 à 5 fois plus important qu'en conditions saturées. Ceci consolide l'observation que l'écoulement préférentiel dû au réseau macroporeux, en entraînant un contournement des régions microporeuses, diminue grandement le potentiel de rétenion métallique du sol. La condition R-30 montre une forte augmentation de t_m et t_M (tableau 4.9), étant donné l'importante diminution de q de trois ordres de grandeur (tableau 4.6). Toutefois, ces temps de séjour restent inférieurs au plateau de rétenion, ce qui indique que les réactions de rétenion sont toujours en état de déséquilibre au sein des zones mobiles et immobiles. Par contre, les t_m et t_M largement plus élevés

obtenus pour R-30 ont favorisé un important retard de l'élution métallique. D'autre part, tel que mentionné précédemment, l'importante augmentation de θ_{im} pour R-30 (tableau 4.8) permet une surface de contact entre les métaux lourds et la phase solide beaucoup plus importante. Aussi, les zones mobiles étant constituées de mésopores, la convection des métaux lourds par la phase aqueuse s'est produit au contact de surfaces actives plus importantes. Ainsi, en absence de conductivité hydraulique des macropores, l'élution métallique a été fortement retardée dû à une augmentation des surfaces et des temps de contact sol :solution.

ii) Influence du NAPL résiduel sur l'élution des métaux lourds

La condition INISAT a produit un ralentissement de l'élution de tous les métaux lourds en comparaison à R+25 (voir figures 4.13a-d). Les facteurs de retard calculés (R) sont jusqu'à 3.5 fois supérieurs à ceux pour R+25 (tableau 4.12). Seul le Pb présente des R plus important que les R_F . Les autres métaux lourds présentent des R inférieurs aux R_F . Ceci laisse présumer qu'un équilibre chimique a été atteint pour le Pb alors que les autres métaux lourds présentent un écart par rapport à l'équilibre.

La condition INISAT présente une augmentation importante de θ_{im} par rapport à R+25 (tableau 4.8) ce qui suppose une augmentation du potentiel de rétention métallique. Parallèlement, la diminution de θ_m montre que pour INISAT, les métaux lourds aqueux se sont infiltrés par un réseau plus réduit de pores que pour R+25. Il est présumé que ces zones mobiles sont composées de macropores, puisque le NAPL résiduel pour INISAT occupe les régions mésoporeuses (section 4.2.3.1a; tableau 4.4). Ainsi, les zones mobiles présentent un faible potentiel de rétention métallique, car ils possèdent une surface spécifique moins élevée.

Les t_M'/t_m pour INISAT indiquent que le NAPL résiduel a engendré une homogénéisation de l'écoulement aqueux (tableau 4.9). Ceci a amélioré le contact sol :solution et a favorisé la rétention métallique. Toutefois, malgré cette homogénéisation de l'écoulement, INISAT a produit un ralentissement de l'élution des métaux lourds moins important que R-30 et ce, pour un q inférieur d'un ordre de grandeur. De plus, INISAT a immobilisé plus de zones mobiles que R-30 (tableau 4.8). Par contre, l'importance de t_m pour INISAT (2 à 6 heures) (tableau 4.9) et le fait que $t_m > t_M$ indiquent que les métaux lourds sont demeurés plus longtemps dans les zones mobiles

que dans les zones immobiles. De plus, ces valeurs de t_m indique que la rétention a atteint l'équilibre décrit par le plateau de rétention situé entre 2 et 5 heures (figure 4.11). La condition INISAT présente les rapports t_M'/t_m les plus faibles, ce qui souligne que la dispersion hydrodynamique a été le processus dispersif dominant et que les réactions chimiques ont été moins limitées par le taux de diffusion des métaux lourds vers les zones immobiles. Ainsi, la rétention métallique s'est effectuée principalement dans les zones mobiles où t_m . Par contre, les surfaces actives plus faibles des zones mobiles ont fait que le retard observé dans l'élution des métaux lourds a été moins important que pour R-30. Aussi, pour des temps de percolation plus longs, la capacité de rétention de ces zones sera plus rapidement excédée. Finalement, bien que $t_M < t_m$ et que t_M soit inférieur au temps d'atteinte du plateau réactionnel, l'augmentation de θ_{im} accroît la quantité totale de métaux lourds contactant les zones immobiles et donc leur rétention.

La condition INISEC présente une influence sur l'élution métallique à l'opposée de celle obtenue pour INISAT. Les courbes d'élution pour INISEC montrent des percées de tous les métaux lourds plus rapides que pour R+25 (figures 4.13a-d; tableau 4.11). Par ailleurs, les concentrations de métaux lourds atteintes sont égales (Zn) ou supérieures (Cd, Cu, Pb) à R+25 (figures 4.13a-d). La condition INISEC montre aussi les R_F les plus faibles de toutes les conditions expérimentales, ce qui indique une faible interaction entre les métaux lourds et la phase solide. Il est important de noter que les R_F calculés pour INISEC présentent les valeurs les plus élevées des toutes les conditions expérimentales. Ceci est dû au fait que θ pour INISEC est faible, ce qui augmente de manière importante la valeur de R_F (voir éq. (3.3)). Par contre, ces R_F ne sont pas représentatif du système physique étudié. En effet, dans les colonnes INISEC, la phase aqueuse a été confinée aux macropores libres de NAPL et dont les surfaces étaient nappées de films non miscibles. Ainsi, les R_F , qui ont été calculés à partir de données pour un système présentant des conditions optimales de contact sol :solution, sont difficilement comparables à un système où très peu de surfaces sont en contact avec la phase aqueuse.

La condition INISEC a aussi modifié de manière significative la répartition des zones hydrodynamiques (tableau 4.8). Alors que INISAT a augmenté significativement θ_{im} , INISEC a plutôt engendré une importante diminution de ce paramètre. La condition INISEC a donc réduit le potentiel de rétention métallique. Aussi, étant donné son emprisonnement dans les micropores et

sur les surfaces, le NAPL résiduel pour INISEC a confiné la phase aqueuse infiltrante dans les macropores. Ainsi, en plus du fait que θ_m ait diminué pour INISEC, ce paramètre représente une proportion de régions poreuses possédant une faible surface spécifique, donc un faible potentiel de rétention métallique.

Selon la caractérisation de l'écoulement, INISEC a accentué l'hétérogénéité du flux aqueux en comparaison à R+25, comme en témoigne l'augmentation de t_M'/t_m (tableau 4.9). Les valeurs de t_M ont aussi fortement augmenté (tableau 4.9), mais l'importante diminution de la proportion des zones immobiles a empêché un retard significatif dans l'élution des métaux lourds. Par ailleurs, t_m n'est suffisant pour atteindre le plateau réactionnel mais est assez important pour produire une rétention métallique accrue par rapport à R+25 (tableau 4.9). Par contre, la formation de films non miscibles et l'emprisonnement de surface dans les zones mobiles empêchent l'accès de la phase aqueuse infiltrante et des métaux lourds aux surfaces solides. Par leur nature physique, ces films empêchent toute diffusion des métaux aqueux vers les sites de rétention. Les métaux lourds sont donc transportés par le flux convectif-dispersif à travers les macropores et sont élués rapidement et en concentrations importantes du domaine d'écoulement, car ils ne peuvent interagir avec les surfaces solides. Ce phénomène est le même pour tous les métaux. La forte affinité du Pb et du Cu pour la phase solide n'a pas produit d'effet marqué en présence de INISEC, ces derniers n'étant que légèrement retardés par rapport au Cd et au Zn.

c) Rétention des métaux lourds (profils de migration)

Les figures 4.14a-d présentent les profils de migration des métaux lourds dans les colonnes de sol pour toutes les conditions expérimentales. Ces profils correspondent à la distribution de la rétention des métaux lourds selon la profondeur dans les colonnes de sol.

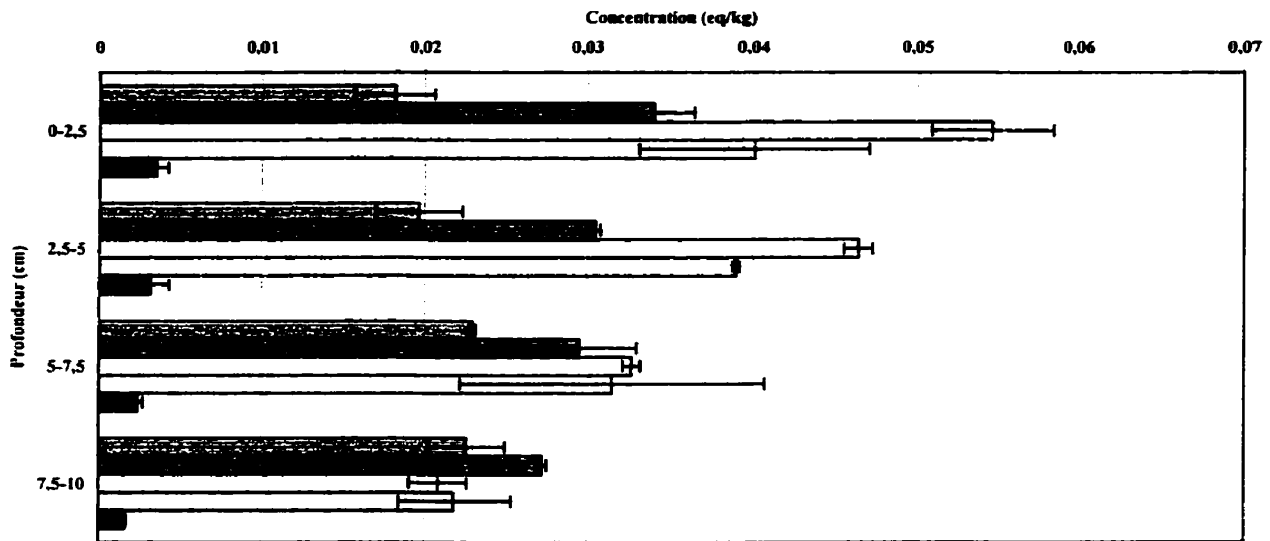


Figure 4.14a Profils de migration du Pb

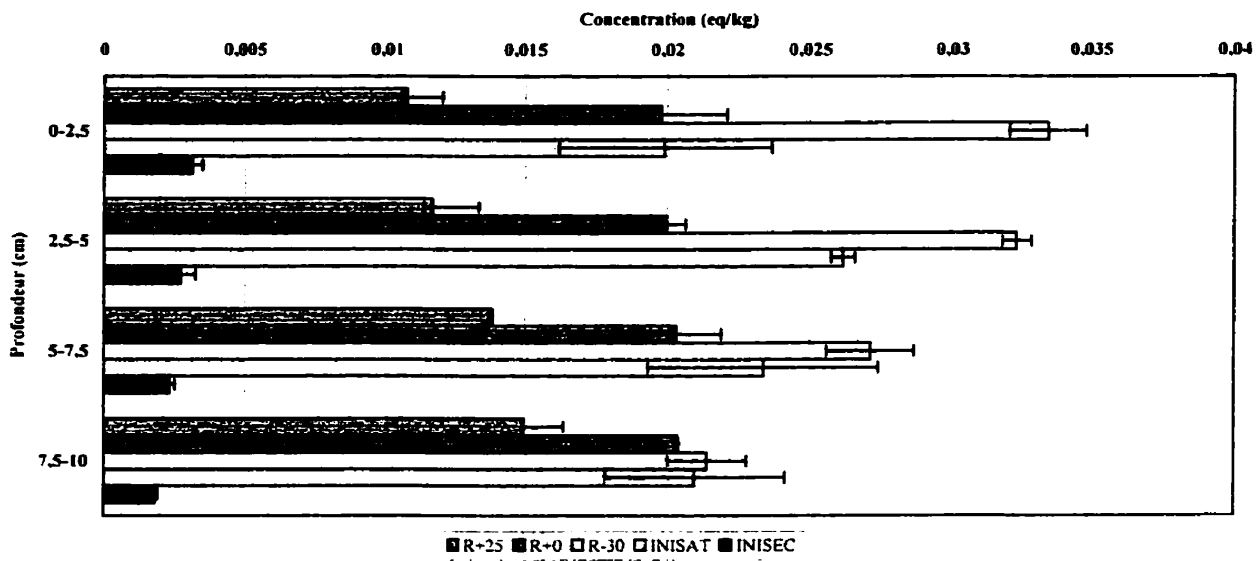


Figure 4.14b Profils de migration du Cu

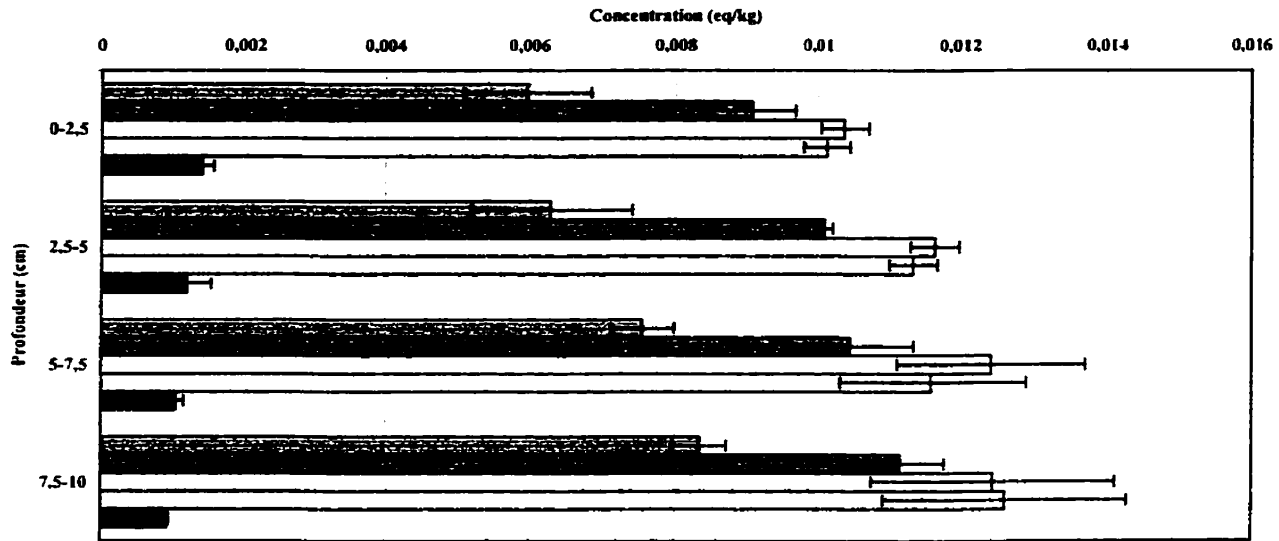


Figure 4.14c Profils de migration du Cd

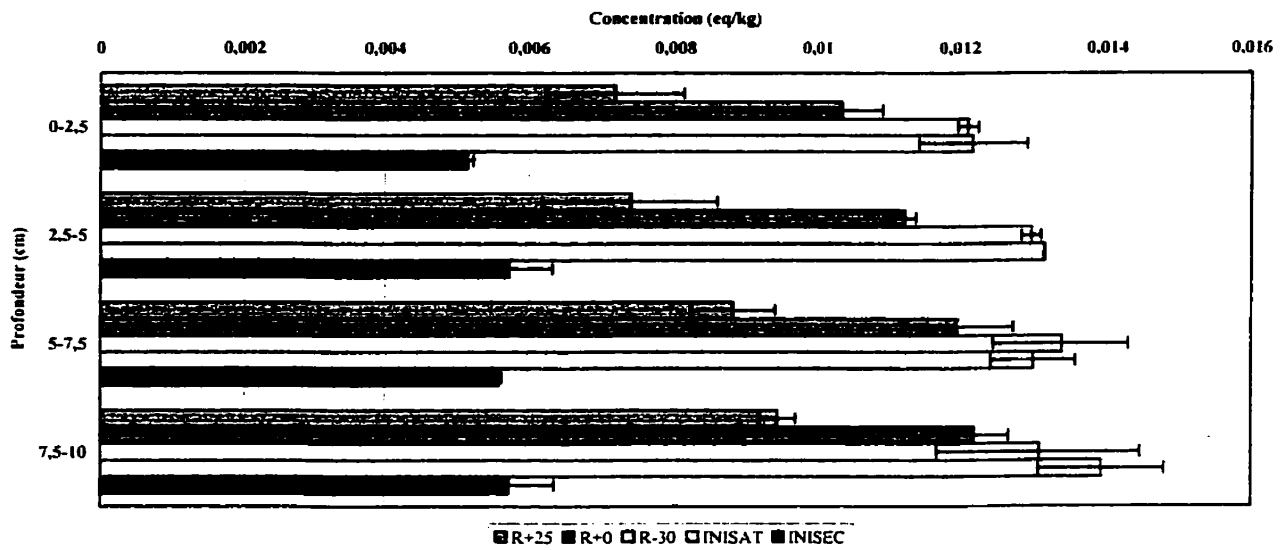


Figure 4.14d Profils de migration du Zn

i) Rétention des métaux lourds dans le sol sain

Les profils de migration des métaux lourds pour la condition R+25 montrent une augmentation de la concentration retenue de chaque métal en fonction de la profondeur dans la colonne. Tel que discuté au volet I, un profil de migration croissant avec la profondeur résulte généralement d'un écoulement préférentiel. Par opposition, on observe normalement pour un

écoulement homogène une diminution exponentielle de la concentration retenue avec la profondeur. Les profils de migration observés pour R+25 résultent donc d'un écoulement préférentiel. Les concentrations solides de tous les métaux lourds et ce, à toutes les profondeurs, sont inférieures à la capacité de rétention du sol pour ces métaux définie par le plateau de rétention entre 2 et 5 heures (figure 4.11). Les valeurs de cette capacité de rétention sont présentées au tableau 4.13. Cette définition de la capacité de rétention du sol a été utilisée de préférence à sa valeur à 24 heures, car tel que discuté plus haut les TSC dans les zones mobiles et immobiles sont tous inférieures à 5 heures.

Tableau 4.13 Capacité de rétention du sol entre 2 et 5 heures

Métal	Capacité de rétention entre 2 et 5 heures (eq/kg)
Pb	0.060
Cu	0.043
Cd	0.036
Zn	0.034

Les concentrations solides observées pour R+25 diffèrent de la capacité de rétention du sol pour plusieurs raisons. Premièrement, les valeurs de t_m et de t_M pour R+25 indiquent que la rétention a été limitée par un écoulement préférentiel rapide à travers les zones mobiles et un contournement des zones immobiles. Cette situation a diminué les taux de rétention pour R+25. Deuxièmement, le seul fait que les métaux lourds entrent en contact avec les surfaces solides à travers le réseau poreux du sol réduit la quantité totale de surfaces disponibles pour les métaux lourds en comparaison au système fermé ayant servi aux essais cinétiques. Cette deuxième observation s'applique à toutes les conditions expérimentales. Par contre, celles-ci montrent des taux de rétention très différents, ce qui laisse présumer que la différence de dispositif expérimental n'est pas la cause principale des écarts de rétention observé. Ainsi, il est supposé que les caractéristiques hydrodynamiques des colonnes de sol ont joué un rôle plus important quant aux écarts observés entre les taux de rétention et les valeurs de capacité de rétention du sol présentées au tableau 4.13.

La diminution de q de R+25 à R+0 a eu comme principal effet d'augmenter la rétention des métaux lourds à toutes les profondeurs. L'augmentation de t_m et t_M en découlant de cette

baisse de q a permis une augmentation de la rétention des métaux lourds à toutes les profondeurs par rapport à R+25. Par contre, les concentrations solides observées pour R+0 sont demeurées inférieures à la capacité de rétention du sol (tableau 4.13), ce qui souligne que l'écoulement préférentiel influence aussi de manière significative la rétention métallique pour R+0. Les profils de migration pour R+0 montrent une distribution uniforme avec la profondeur pour le Cu et des distributions croissantes pour le Cd et le Zn. Seule la distribution de la concentration solide de Pb pour R+0 présente un profil qui montre une diminution avec la profondeur. Ceci est une indication que l'affinité du métal pour la phase solide joue aussi un rôle dans la distribution de la rétention métallique avec la profondeur. Ainsi, plus l'affinité du métal sera importante, plus le métal sera retenu en concentrations élevées dans les couches supérieures, même en présence d'un écoulement préférentiel. Les résultats montrent que cet effet n'est pas dominant lors d'un écoulement hétérogène (ex. R+25), mais qu'il peut avoir une influence lorsque la vitesse d'écoulement est diminuée (R+0).

La condition R-30 montre des profils de migration des métaux lourds (figures 4.14a-d) présentant une augmentation significative des concentrations retenues à toutes les profondeurs, pour tous les métaux et ce, en comparaison à R+25 et R+0. Les profils de concentration décroissent avec la profondeur pour le Pb et le Cu, alors qu'ils croissent avec la profondeur pour le Cd et le Zn. Les profils de migration du Pb et du Cu montrent une rétention accrue de ces métaux et ce, particulièrement entre 0 et 5 cm. Ceci s'explique par une amélioration des conditions de contact entre les phases aqueuse et solide ainsi que par l'importante affinité du Pb et du Cu pour la phase solide. L'affinité du Cd et du Zn étant inférieures, ces derniers ont bénéficié dans une moindre mesure de l'amélioration du contact sol :solution.

L'augmentation de la rétention métallique lors du drainage des macropores s'explique en partie par la réorganisation des zones hydrodynamiques et les TSC. Tel que discuté précédemment, la condition R-30 a engendré une augmentation importante de la proportion de zones immobiles, ce qui a augmenté la surface spécifique accessible par les métaux lourds. Ainsi, la quantité totale de métaux lourds ayant diffusé dans les zones immobiles a été plus importante. Le temps de séjour diffusif, t_M , a présenté une augmentation par rapport à R+0, ce qui laisse expliquer en partie les taux de rétention plus importants pour R-30. Aussi, bien que θ_M ait diminué

pour R-30, l'augmentation de t_m et de la surface spécifique des zones mobiles (voir plus haut) expliquent aussi les taux de rétention importants pour cette condition. La désaturation des macropores pour R-30 souligne donc l'important potentiel de rétention métallique supprimé par l'écoulement préférentiel à travers le réseau macroporeux.

ii) Influence du NAPL résiduel sur la rétention des métaux lourds

On remarque pour INISAT une rétention plus importante que pour R+25 et ce, à toutes les profondeurs (voir figures 4.14a-d). Les profils de rétention croissent avec la profondeur pour le Cd et le Zn, alors que pour le Cu, le profil de rétention est uniforme. Seul le Pb a montré un profil de rétention décroissant avec la profondeur. La conclusion que INISAT a homogénéisé l'écoulement en comparaison à R+25 (section 4.2.3.2b) permet d'expliquer les taux de rétention plus importants, particulièrement dans les zones mobiles où t_m est de l'ordre du temps d'atteinte du plateau de rétention (voir section précédente sur l'éluion métallique). Par contre, l'apparence des profils de rétention souligne que le potentiel de rétention pour les Cu, Cd et Zn dans les couches supérieures a été moins élevé que dans les couches inférieures. Ceci indique la présence d'un transport préférentiel des métaux lourds plus en profondeur, ce qui diminue leur rétention dans les couches superficielles. La condition INISAT a donc homogénéisé l'écoulement hétérogène observé pour R+25, mais n'a pas produit des conditions d'écoulement homogène strictes. Ainsi, tel que les résultats du volet I l'ont souligné, toute augmentation de la vitesse d'écoulement pour la condition INISAT, notamment par le biais de la charge hydraulique, devrait entraîner une augmentation de l'hétérogénéité de l'écoulement, une éluion préférentielle des métaux lourds plus importante, ainsi qu'une diminution de la rétention.

Les profils de migration obtenus pour INISEC montrent une faible rétention des métaux lourds en comparaison de chacune des autres conditions hydrodynamiques (figures 4.14a-d). Cette diminution de la rétention est particulièrement marquée pour le Pb et le Cu, ces derniers possédant une forte affinité pour la phase solide et étant retenus en concentrations plus élevées pour les autres conditions que le Cd et le Zn. De plus, les profils de migration sont relativement uniforme avec la profondeur et ce, pour tous les métaux lourds. Ainsi, la capacité réactive du sol a

été fortement diminuée pour la condition INISEC, l'élution des métaux lourds atteignant rapidement une valeur maximale de $C/Co \approx 1$.

4.2.3.4 Conclusions du volet II

Les résultats du volet II ont permis de préciser et de quantifier les processus hydrodynamiques contrôlant l'écoulement dans le sol sain ainsi que les modifications hydrodynamiques engendrées par le NAPL résiduel. Les paramètres hydrodynamiques, tels les TSC, θ_m et θ_{im} ont ensuite permis d'interpréter l'influence du NAPL sur le transfert des métaux lourds.

En premier lieu, les essais du volet II ont permis de confirmer l'hypothèse du modèle conceptuel quant à l'hétérogénéité de l'écoulement causée par une porosité multimodale. La modélisation mathématique a en effet démontré que pour toutes les conditions hydrodynamiques, l'écoulement est mieux représenté par un modèle de type MIM que CD.

Les résultats ont aussi montré que l'écoulement préférentiel domine en conditions saturées dû à un important captage macroporeux et à un contournement des zones microporeuses. Les essais en condition non saturée ont aussi permis de présumer de la présence d'un réseau mésoporeux participant à l'écoulement préférentiel et dont la connexité est assurée par des régions macroporeuses. Ces chenaux préférentiels (macropores et mésopores) réduisent la capacité réactive du sol et produisent ainsi une élution rapide et importante des métaux lourds et une rétention métallique plus faible. Cette réduction de la capacité réactive du sol résulte principalement du transport préférentiel des métaux lourds dans les zones mobiles où les surfaces actives sont faibles et les temps de séjour sont courts, ces deux facteurs limitant les réactions de rétention. La rétention des métaux lourds est plutôt assurée par leur diffusion dans les zones immobiles où les surfaces actives sont élevées. Toutefois, l'accès des métaux lourds aux zones immobiles est limité par leur taux de diffusion vers ces dernières, ce taux étant diminué lors d'un écoulement préférentiel important.

Les modifications du transfert des métaux lourds engendrées par le NAPL résiduel dépendent fortement de mécanismes contrôlant son emprisonnement au sein du sol. D'une part,

lorsque le NAPL est emprisonné dans un sol initialement saturé, le modèle conceptuel suppose qu'il prendra la forme de ganglions occupant des régions poreuses détachées les unes des autres. Pour le NAPL utilisé lors du volet II, les ganglions auraient occupé principalement des zones mésoporeuses importantes. Ceci aurait eu pour effet de déconnecter les zones mésoporeuses reliant les macropores au micropores et de confiner les métaux lourds principalement dans les zones mobiles. Cette situation a résulté en une homogénéisation de l'écoulement, car la phase aqueuse est demeurée plus longtemps au sein des zones mobiles et la dispersion hydrodynamique a dominé la dispersion des solutés. L'élution des métaux lourds a donc été plus tardive et la rétention métallique, significativement plus importante qu'en conditions saturées. L'importante diminution de q a entraîné une augmentation des TSC, ce qui a favorisé la rétention métallique dans les zones mobiles et immobiles. Bien que ces résultats montrent une tendance de INISAT à homogénéiser le flux aqueux et la rétention métallique en comparaison aux conditions saturées, les résultats du volet I montrent que cette tendance peut s'inverser lorsque la vitesse d'écoulement est augmentée.

D'autre part, lorsque le NAPL est emprisonné dans un sol initialement sec, le modèle conceptuel suppose qu'il occupe les micropores ainsi que les surfaces des macropores. La phase aqueuse s'est écoulée exclusivement par les macropores produisant ainsi une hétérogénéité de l'écoulement plus importante qu'en conditions saturées dans le sol sain. Le recouvrement des parois des macropores par des films non miscibles et l'occupation des régions microporeuses par le NAPL auraient réduit de manière significative la rétention métallique et donc la capacité réactive du sol. Cet effet a été particulièrement marqué pour les métaux lourds présentant une forte affinité pour la phase solide du sol, notamment le Cu et le Pb.

Les résultats du volet II ont permis de quantifier l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux et ce, selon la mouillabilité préférentielle du sol. Il apparaît donc que l'influence du NAPL est fortement dépendant de son mode d'emprisonnement. De plus, la comparaison des résultats obtenus pour la condition INISAT avec les résultats du volet I montre que l'influence du NAPL peut augmenter ou diminuer la capacité réactive du sol selon la vitesse d'écoulement.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

5.1 Conclusions

La contamination mixte des terrains par les métaux lourds et les hydrocarbures pétroliers liquides (NAPL) est le deuxième type de contamination en importance au Québec. Cette pollution touche principalement les terrains urbains qui ont été le site d'activités industrielles diverses. Il y a une forte volonté politico-économique de redévelopper ces terrains afin de revitaliser le tissu urbain et diminuer l'étalement des villes. Le MEFQ a donc publié une révision de sa *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* par laquelle il favorise la réutilisation de ces terrains contaminés par la mise sur pied de mesures de contrôle et de suivi du risque. Ceci a permis, par exemple, de redévelopper le site des ateliers Angus tout en y laissant un niveau de contamination contrôlé. Il est évident que la réutilisation des terrains contaminés doit faire partie du développement durable des villes. Toutefois, lorsque des mesures de gestion du risque engendrent une cohabitation de la population avec les sources de contamination, celles-ci ne peuvent pas être considérées comme des mesures permanente. Il est ainsi nécessaire de poursuivre la recherche sur le comportement des contaminants dans les sols afin de mieux comprendre leurs interactions lors de contamination mixte et de développer subséquemment des techniques de décontamination qui permettront de retirer les contaminants du sol sans nécessité supplémentaire d'enfouissement.

La présente étude s'est inscrite dans cette thématique générale en se consacrant à l'étude des interactions entre les métaux lourds et les NAPL résiduels dans les sols et à utiliser la méthode expérimentale pour identifier, caractériser et quantifier ces interactions. Pour ce faire, les objectifs suivants ont été poursuivis :

- 1) **Évaluer l'état actuel des connaissances sur les interactions NAPL-métaux;**
- 2) **Conceptualiser les interactions NAPL-métaux;**
- 3) **Établir expérimentalement la présence d'une influence du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds dans les sols;**
- 4) **Définir la nature de cette influence, soit hydrodynamique et/ou chimique;**
- 5) **Mesurer l'impact de la présence de NAPL résiduel sur :**
 - **le réseau poreux et les surfaces actives du sol;**
 - **les mécanismes de transfert des métaux lourds dans le sol.**

Les résultats obtenus ont d'abord confirmé la présence d'interactions entre les métaux lourds et les NAPL résiduels dans les sols et que ces interactions peuvent modifier le comportement des métaux lourds. Les résultats ont montré que la présence de NAPL résiduel modifie l'élution des métaux lourds à la sortie du domaine d'écoulement (c.-à-d. colonne de laboratoire) ainsi que leur rétention par le sol. Pour les conditions expérimentales étudiées, la nature des interactions NAPL-métaux a été déterminée comme étant de nature hydrodynamique, c'est-à-dire que l'influence du NAPL résiduel sur le transfert métallique se manifeste à travers une modification de l'écoulement aqueux.

Les caractéristiques physiques du NAPL semblent déterminer l'ampleur de son effet sur l'écoulement aqueux et le transfert métallique. Les résultats du volet I ont souligné que l'importance des modifications engendrées par le NAPL résiduel est reliée à sa viscosité. Les résultats n'ont toutefois pas permis d'expliquer cette relation. Par ailleurs, les paramètres utilisés pour caractériser l'emprisonnement d'un NAPL résiduel, soit $S_{r,NAPL}$ et L_{max} ont permis de proposer une explication l'importance de l'influence des NAPL résiduels en permettant d'estimer les types de pores occupés et l'ampleur de cette occupation. Par exemple, ces paramètres laissent supposer que le NAPL N3 aurait engendré les modifications les plus importantes de l'écoulement aqueux et du transfert métallique en occupant des régions mésoporeuses plus étendues et par des ganglions plus petits.

Le mode d'emprisonnement du NAPL résiduel dicte largement son effet sur l'écoulement aqueux. La saturation hydrique du sol au moment de l'infiltration du NAPL est un paramètre important

dans le contrôle du mode d'emprisonnement, car il définit la mouillabilité préférentielle du sol pour le NAPL ou la phase aqueuse. La minéralogie des surfaces solides du sol peut aussi jouer un rôle sur la mouillabilité préférentielle d'un sol, mais n'a pas été explicitement considérée dans la présente étude. La saturation hydrique initiale du sol a été fixée à ses deux valeurs limites, soit $\theta_{mi} = n$ et $\theta_{mi} = 0$. Ainsi, une enveloppe d'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux a été obtenue. Sur le terrain, les conditions hydriques initiales correspondent probablement à une saturation partielle et variable en eau se situant entre les deux extrêmes analysés. Les $S_{r,NAPL}$ obtenues pour chaque condition reflètent un mode d'emprisonnement dominant tel que supposé par le modèle conceptuel. Ainsi, pour $\theta_{mi} = n$ (condition INISAT), le NAPL est emprisonné sous forme de ganglions retenus par instabilité capillaire dans les pores. La saturation résiduelle de NAPL pour INISAT ($S_{r,INISAT} \approx 13-15\%$ du Vv) correspond aux valeurs répertoriées dans la documentation scientifique pour des conditions de mise en place similaires. Pour $\theta_{mi} = 0$ (condition INISEC), le modèle conceptuel suppose que le NAPL est emprisonné dans les micro- et mésopores ainsi que sur les surfaces des macropores. L'eau, qui est le fluide non mouillant pour cette condition, n'a pu déplacer le NAPL que des zones macroporeuses. Ces hypothèses du modèle conceptuel concernant INISEC sont supportées par la saturation résiduelle de NAPL élevée, soit $S_{r,INISEC} \approx 52-57\%$.

Les modifications de l'écoulement par rapport au sol sain pour INISAT et INISEC permettent aussi de supporter les hypothèses du modèle conceptuel quant aux modes d'emprisonnement du NAPL résiduel et des types de pores qu'il obstrue. L'écoulement aqueux dans le sol sain est caractérisé par une forte hétérogénéité, étant constitué de zones hydrodynamiques mobiles et immobiles distinctes. Les zones mobiles sont constituées de macropores et de mésopores à travers lesquels la phase aqueuse s'écoule préférentiellement, contournant ainsi les zones immobiles microporeuses. Les solutés accèdent aux zones immobiles par transfert de masse diffusif, qui a été identifié comme le processus dominant la dispersion des solutés pour la plupart des conditions hydrodynamiques au volet II (section 4.2.3.2). En conditions saturées, la répartition des zones mobiles et immobiles dépend de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse. Pour une diminution de la vitesse, on observe une réduction de l'hétérogénéité de l'écoulement, une diminution de l'isolement poreux, et une augmentation de la mobilité de la phase aqueuse. La présence de NAPL résiduel altère de manière significative ces caractéristiques hydrodynamiques propres au sol sain.

D'une part, pour la condition INISAT, la modélisation de l'écoulement a montré que les ganglions de NAPL résiduel ont entraîné une importante augmentation des zones immobiles au dépend des zones mobiles. Ceci semble indiquer une déconnexion des réseaux macroporeux et microporeux par les ganglions de NAPL. La phase aqueuse est toutefois confinée plus longtemps dans les zones mobiles, ce qui favorise la dispersion hydrodynamique comme processus dominant la dispersion des solutés. Le séjour des solutés dans les zones immobiles ainsi que la proportion de ces zones sont néanmoins supérieurs à ceux obtenus pour le sol sain, ce qui indique une diffusion des solutés plus importante vers les micropores. Pour les essais à charge constante, la condition INISAT a diminué l'hétérogénéité de l'écoulement, car $t_D > t_M'$. Par contre, les résultats montrent que pour cette même condition, le NAPL résiduel a vraisemblablement accentué l'hétérogénéité de la configuration du réseau poreux libre de NAPL en déconnectant les zones mobiles et immobiles. Les essais du volet I ont montré que pour une augmentation de la vitesse d'écoulement et pour une mise en place identique du NAPL, l'écoulement préférentiel est accentué. Ainsi, il est fort probable qu'une augmentation de la charge hydraulique au volet II ait aussi produit une augmentation de l'hétérogénéité de l'écoulement.

D'autre part, la condition INISEC a engendré une forte occupation du réseau poreux par le NAPL résiduel ainsi que sa concentration dans les micropores, ce qui a entraîné une accentuation de l'hétérogénéité de l'écoulement en comparaison au sol sain. En effet, le NAPL résiduel pour la condition INISEC a produit une diminution importante des zones immobiles et du transfert diffusif des solutés vers ces zones. De plus, tel que supposé par le modèle conceptuel, la phase aqueuse a été confinée au centre des macropores, dont les surfaces auraient été recouvertes de films non miscibles. L'écoulement préférentiel dû aux macropores a donc été accentué et l'accessibilité des surfaces actives fortement réduite.

Par les modifications de l'écoulement aqueux qu'il a engendrées, le NAPL résiduel a modifié le transfert métallique. Il a été possible d'expliquer ces modifications du comportement des métaux lourds à l'aide des paramètres hydrodynamiques calculés par la modélisation de l'écoulement aqueux. Dans le sol sain, les métaux lourds ont principalement été transportés par les chenaux préférentiels (macro- et mésopores), ce qui a forcé une proportion importante du flux métallique à contourner les zones microporeuses immobiles, celles-ci possédant une importante capacité de rétention. La proportion restante du flux métallique a contacté les zones immobiles par transfert diffusif et y a été

retenue. Le séjour des métaux lourds dans les zones mobiles et immobiles n'a pas été suffisant pour que les réactions de rétention atteignent un équilibre. Ainsi, dans le sol sain, l'écoulement préférentiel a fait que les réactions de rétention sont restées fortement dépendantes des temps de séjour convectif et diffusif. L'hétérogénéité de l'écoulement a diminué la capacité réactive du sol dans son ensemble comme l'a démontré le drainage des macropores. Ceci a favorisé une plus faible rétention métallique en tête du domaine d'écoulement et donc un transport et une migration des métaux lourds plus en profondeur dans les colonnes.

L'effet du NAPL résiduel sur le transfert métallique dépend aussi fortement de son mode d'emprisonnement. Ainsi, pour la condition INISAT, l'augmentation des temps de séjour caractéristiques (TSC) a favorisé une rétention des métaux lourds plus importante que pour les conditions saturées. Ce comportement a été causé, d'une part, par une diffusion accrue des métaux lourds dans un domaine de zones immobiles beaucoup plus important qu'en conditions saturées, ce qui favorise la rétention métallique. D'autre part, une proportion du flux métallique est restée confinée plus longtemps dans les zones mobiles étant donné l'importante réduction de débit engendrée par la condition INISAT. Tel que mentionné plus haut, une augmentation de la charge hydraulique pour INISAT aurait pu favoriser un transport préférentiel des métaux lourds à travers les zones mobiles constituées de macropores. Pour les conditions expérimentales utilisées, INISAT a montré une rétention métallique dans les premiers centimètres supérieure à celle obtenue dans le sol sain en conditions saturées. Ainsi, pour INISAT, la capacité réactive du sol a été augmentée en comparaison aux conditions saturées dans le sol sain. Toutefois, puisque selon le modèle conceptuel le NAPL résiduel n'aurait pas obstrué les macropores, INISAT n'a pas permis une augmentation de la capacité réactive de l'ordre de celle obtenue lorsque les macropores sont drainés. Ainsi, INISAT a favorisé l'atténuation du flux métallique par le sol pour les charges hydrauliques utilisées. Il sera nécessaire de vérifier si INISAT maintient cette augmentation de la capacité réactive du sol pour des charges hydrauliques plus élevées.

Pour INISEC, les métaux lourds ont été élués plus rapidement que pour les conditions saturées. D'une part, ceci a été le résultat du transport préférentiel par les macropores, ces derniers étant les seuls pores conduisant la phase aqueuse selon le modèle conceptuel. D'autre part, l'obstruction des micropores par le NAPL résiduel ainsi que le recouvrement des surfaces des

macropores ont empêché l'accès des métaux lourds à la majorité des sites de rétention. La rétention des métaux lourds a donc été très faible et ce, à toutes les profondeurs. La capacité réactive du sol a été fortement réduite et la contamination métallique a été transportée en profondeur dans les colonnes par la phase aqueuse.

À la lumière de ces conclusions, il est évident que la présence conjointe dans un sol de contaminants de natures physico-chimiques différentes peut modifier de manière significative leurs comportements individuels. Pour certaines conditions étudiées, la présence de NAPL résiduel dans un sol carbonaté a grandement modifié la capacité de ce dernier à atténuer un flux métallique contaminant. Ceci peut avoir des répercussion sur le risque engendré par la présence d'une source de contaminants métalliques, car le NAPL résiduel modifie la concentration aqueuse des métaux lourds qui sera éluée du domaine d'écoulement. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude des interactions NAPL-métaux, car les résultats obtenus dans la présente étude montrent que ces interactions sont sensibles aux conditions initiales du système. Un premier type de condition initiale a été évalué dans cette étude, notamment la saturation hydrique lors de l'emprisonnement du NAPL résiduel. La sensibilité des interactions NAPL-métaux pour d'autres conditions initiales devra aussi être évaluée afin d'obtenir un portrait plus complet du comportement du système sol-NAPL-métaux.

La restauration et la gestion des terrains contaminés peut aussi bénéficier d'études approfondies sur les interactions NAPL-métaux. La restauration *in situ* en particulier nécessite de telles études, car les interactions mises en évidence sont fonction de la structure du sol et de son réseau poreux. Par exemple, toute technique *in situ* d'extraction des métaux lourds utilisant l'injection d'une solution aqueuse et/ou nécessitant l'accès aux surfaces solides pourra être affectée par la présence de NAPL résiduel.

Il apparaît évident que l'étude de la complexité des cas de contamination mixte nécessitera une nouvelle approche scientifique permettant une compréhension intégrative du comportement des contaminants et des capacités d'atténuation naturelle du sol. Les travaux présentés dans cette étude ont permis d'identifier et de caractériser certains mécanismes à la base des interactions NAPL-métaux au sein des contaminations mixtes et ce, pour un ensemble restreint de conditions expérimentales. Il était nécessaire à cette étape du développement de nos connaissances sur les contaminations mixtes de limiter le nombre de variables à l'étude afin d'établir le potentiel d'interactions NAPL-métaux. Il sera

maintenant primordial de généraliser cette méthodologie pour des conditions hydrodynamiques et géochimiques différentes et aussi à des échelles supérieures (ex. échelle pilote). Une approche intégrant géochimie et hydrodynamique sur plusieurs échelles d'observations est d'un intérêt certain tant au niveau fondamental qu'appliqué et aura un impact positif important sur l'avancement des connaissances et le développement d'outils de gestion et de décontamination des sites à contamination mixte. La section 5.3 présente certains aspects que pourra revêtir cette approche.

5.2 Originalité et contribution scientifique

La présente étude contribue à l'avancement des connaissances sur la contamination du sol en étant, à la connaissance de l'auteur, une des premières à analyser les interactions entre des contaminants organiques et inorganiques. Elle permet donc de définir une base méthodologique pour les travaux futurs sur ce sujet.

Ce étude se situe dans un contexte d'étude sur le rôle joué par l'hétérogénéité hydrodynamique et géochimique des sols sur le transfert des métaux lourds. Dans le cas présent, l'hétérogénéité intrinsèque d'un sol est modifiée par la présence de NAPL résiduel, ce qui représente une situation pouvant être rencontrée sur les friches industrielles où les métaux lourds et les hydrocarbures pétroliers sont couramment présents. Il importe donc d'étudier ce problème afin de mettre en évidence les interrelations entre les caractéristiques hydrodynamiques et géochimiques des sols ainsi que leur contrôle sur le transfert des métaux lourds dans les cas de contamination mixte.

La présente étude a donc démontré que l'altération des caractéristiques hydrodynamiques du sol par le NAPL résiduel peut modifier le comportement des métaux lourds. Ainsi, les interactions mises en évidence démontrent qu'il est impossible de présumer du comportement d'un contaminant au sein d'une contamination mixte à partir de son comportement en contamination simple. Cette seule réalisation peut éventuellement avoir d'importantes conséquences tant au niveau de la prévention de la contamination que de la gestion des sources de contaminantes.

La contamination mixte des sols, en particulier par les métaux lourds et les hydrocarbures pétroliers, occupe une proportion grandissante des cas de contamination au Québec. De plus, la nouvelle politique du MEFQ sur les sols contaminés favorise une approche de gestion de la

contamination utilisant le concept de risque et tenant ainsi compte des caractéristiques spécifiques au site. En traitant de la contamination mixte des sols et en étudiant les mécanismes hydrodynamiques et géochimiques contrôlant les interactions NAPL-métaux, la présente étude s'insère dans un cadre social et scientifique qui exige le développement de ces connaissances.

5.3 Développements futurs

Dans le cadre de cette étude, plusieurs paramètres ont été fixés afin de réduire la complexité du système à un niveau pouvant être étudié. L'étude du rôle joué par chacun de ces paramètres révèle plusieurs pistes de travaux futurs.

- 1) La granulométrie, puisqu'elle détermine la porométrie, a été identifiée comme un paramètre influençant l'écoulement aqueux et l'emprisonnement du NAPL résiduel. En modifiant la granulométrie d'un sol, il serait possible d'obtenir des porométries distinctes en retirant ou en ajoutant des fractions granulaires spécifiques. Il serait ainsi possible d'évaluer plus précisément l'occupation du réseau poreux par le NAPL résiduel en déterminant au préalable le type et la proportion de pores de tailles spécifiques. L'utilisation des courbes capillaires de drainage-imbibition permettra d'obtenir des données indépendantes sur la distribution du NAPL au sein du réseau poreux.
- 2) La minéralogie des surfaces a été présentée comme un facteur supplémentaire influençant la mouillabilité préférentielle du sol pour la phase aqueuse ou le NAPL. Des sols possédant des caractéristiques minéralogiques distinctes et/ou des sols artificiellement conditionnés, pour ne posséder que les surfaces minéralogiques désirées, pourraient être utilisés afin de vérifier l'importance de ce paramètre.
- 3) L'historique de contamination est un autre paramètre dont l'influence sur les interactions NAPL-métaux peut être importante. Par exemple, il serait nécessaire d'évaluer l'influence du NAPL résiduel sur le relargage acide des métaux lourds pour une séquence de contamination où les métaux lourds ont été retenus par le sol

préalablement à l'emprisonnement du NAPL résiduel.

- 4) La modélisation du transfert métallique devra aussi être effectuée. Ceci permettrait d'obtenir une quantification du transfert en tenant compte des conditions hydrodynamiques. Pour ce faire, il sera d'abord nécessaire de développer cette approche de modélisation avec des systèmes de solutés réactifs dont les réactions avec la phase solide sont documentées. En effet, la connaissance de mécanismes contrôlant la rétention métallique par le sol est encore peu développée, notamment en ce qui concerne les systèmes polymétalliques tel que celui étudié dans cette étude.
- 5) Les caractéristiques physiques du NAPL, particulièrement la viscosité, se sont révélées comme des paramètres déterminant l'importance de son influence sur l'écoulement aqueux et le transfert métallique. Il serait utile d'étudier plus en profondeur le rôle joué par la viscosité, la densité et la tension interfaciale des NAPL dans leur emprisonnement en milieu poreux. Ceci implique aussi l'utilisation de DNAPL en complément aux LNAPL utilisés dans la présente étude. Aussi, des paramètres influençant les caractéristiques physiques des NAPL, tels la température du système ou la composition chimique de la phase aqueuse, pourraient être simultanément évalués.
- 6) Les conditions hydrodynamiques étant au cœur de la présente étude, il serait nécessaire de pousser plus loin l'analyse de leur rôle. Ainsi, l'étude de l'influence du NAPL résiduel sur l'écoulement aqueux et le transfert métallique pour des conditions de non saturation permettrait d'obtenir des résultats directement comparables à ceux de cette étude et de développer les connaissances sur les interactions NAPL-métaux en milieu non saturé.
- 7) Il serait nécessaire d'étudier le rôle du NAPL résiduel pour des conditions d'emprisonnement caractérisées par des saturation hydriques initiales intermédiaires. Ceci permettrait de confirmer les états limites analysés dans la présente étude ainsi que de déterminer le mode d'emprisonnement dominant en fonction du degré de saturation hydrique du sol.

-
- 8) L'échelle d'analyse de cette étude a permis d'identifier et de caractériser les mécanismes responsables de l'influence du NAPL résiduel sur le transfert des métaux lourds dans les sols. Ces mécanismes résultent de phénomènes microscopiques comme par exemple le mode d'emprisonnement du NAPL, ce dernier dépendant des forces interfaciales et des caractéristiques minéralogiques des surfaces solides. À l'échelle du terrain, ces mécanismes ne sont plus exprimés individuellement mais plutôt par des processus caractérisés par des paramètres macro- et mégascopiques représentant l'influence combinée de plusieurs mécanismes individuels. Il serait donc hasardeux de présupposer que l'effet d'un mécanisme observé à l'échelle du laboratoire pourrait être similaire à une échelle supérieure, surtout s'il intervient conjointement à d'autres mécanismes non répertoriés par cette étude ou tout simplement encore inconnus. Ainsi, des études supplémentaires devront être effectuées afin de pouvoir expliquer les interactions entre les mécanismes individuels et leur influence à des échelles d'analyses supérieure (ex. échelle macroscopique → unité pilote; échelle mégascopique → terrain).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anderson, M.R., R.L. Johnson et J.F. Pankow.** 1997. Dissolution of dense chlorinated solvents into ground water : 1. Dissolution from a well-defined residual source. *Groundwater*. **30 (2) : 250-256.**
- Anderson, J.L. et J. Bouma.** 1977a. Water movement through pedal soils : I. Saturated flow. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41 : 413-418.**
- Anderson, J.L. et J. Bouma.** 1977b. Water movement through pedal soils : II. Unsaturated flow. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41 : 419-423.**
- Angulo-Jamarillo, R., J.P. Gaudet, J.L. Thony et M. Vauclin.** 1996. Measurement of hydraulic properties and mobile water content of a field soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60 : 710-715.**
- APHA, AWWA, WPCE.** 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17^e édition. American Public Health Association, Washington D.C.
- Azooz, R.H., M.A. Arshad et A.J. Franzluebbbers.** 1996. Pore size distribution and hydraulic conductivity affected by tillage in northwestern Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60 : 1197-1201.**
- Baer, J.U., W.L. Powers, P.C. Shea et L. Stueffer-Powell.** 1992. Pore size distribution index as an indicator of atrazine movement in a crete silt loam soil. *Soil Science*. **154 (5) : 377-386.**
- Bear, J.** 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media.* American Elsevier Publishing Company. New York.

-
- Bear, J.** (Page consultée avril 1998). Course on modeling groundwater flow and contaminant transport.[En ligne, document HTML]. Adresse URL : <http://www.technion.ac.il/~cvrbear/mgfc/mgfccont.html>.
- Bear, J. et A. Verruijt.** 1987. Modeling groundwater flow and pollution : with computer programs for sample cases. D. Reidel Pub. Co. Boston.
- Belzile, N., P. Lecomte et A. Tessier.** 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments Environ. Sci. Technol. **23** : 1015-1020.
- Benazon, N.** 1995. Soil remediation: A practical overview of Canadian cleanup strategies and commercially available technologies. Hazardous Materials Management **October/November** : 10-26.
- Beven, K. et P. Germann.** 1982. Macropores and water flow in soils. Water Resour. Res. **18** : 1311-1325.
- Bisdom, E.B.A., L.W. Dekker et J.F.T. Schoute.**1993. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure. Geoderma. **56** : 105-118.
- Bolt, G.H. et M.G.M. Bruggenwert.** 1978. Compositio of the soil, p. 1-11. *Dans* G.H. Bolt et M.G.M. Bruggenwert (ed.), Soil chemistry. A. Basic elements. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Booltink, H.W.G. et J. Bouma.** 1991. Physical and morphological characterization of bypass flow in a well-structured clay soil. Soil Sci. Soc. Am. J. **55** : 1249-11254.
- Bouma, J. et J.H.M. Wösten.** 1979. Flow patterns during extended saturated flow in two, undisturbed swelling clay soils with different macrostructures. Soil Sci. Soc. Am. J. **43** : 16-21.

-
- Bouma, J., A. Jongerius, O. Boersma, A Jager et D. Schoonderbeek.** 1977. The function of different types of macropores during saturated flow through four swelling soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41** : 945-950.
- Brewer, R.** 1976. *Fabric and Mineral Analysis of Soils.* Robert E. Kreiger. New York.
- Centre de recherche en géotechnique de l'université McGill (McGill GRC).** 1989. Manuel de laboratoire. Document interne. Université McGill, Montréal.
- Centre Saint-Laurent (CSL).** 1993. *Methods manual for sediment characterization.* Plan d'action Saint-Laurent.
- Chen, S., R.E. Franklin et A.D. Johnson.** 1997. Clay film effects on ion transport in soil. *Soil Science*, **162 (2)** : 91-96.
- Clevenger, T.E.** 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, and Soil Pollut.* **50** : 241-254.
- Coats, K.H. et B.D. Smith.** 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* **4** : 73-84.
- Conrad S.H., J.L. Wilson, W.R. Mason et W.J. Peplinski.** 1992. Visualization of residual organic liquid trapped in aquifers. *Water Resour. Res.* **28 (2)** : 467-478.
- Czapar, G.F., R. Horton et R.S. Fawcett.** 1992. Herbicide and tracer movement in soil columns containing an artificial macropore. *J. Environ. Qual.* **21** : 110-115.
- Dawson, H.E. et P.V. Roberts.** 1997. Influence of viscous, gravitational, and capillary forces on DNAPL saturation. *Groundwater.* **35 (2)** : 261-269.
- Demond A.H. et P.V. Roberts.** 1991. Interfacial forces on two-phase capillary pressure-saturation relationships. *Water Resour. Res.* **27 (3)** : 423-437.

- Dekker, L.W. et C.J. Ritsema.** 1994. How water moves in a water repellent sandy soil 1. Potential and actual water repellency. *Water Resour. Res.* **30 (9)** : 2507-2517.
- DeSmet, M.** (page consultée octobre 2000). Dossier décontamination des sols. Dossier du mois de février 1995. Magazine Envirotech. [En ligne, document HTML]. Adresse URL : http://www.citenet.net/envirotech/fra_dossierfvr95.html.
- Dubé, J.S. et R. Galvez-Cloutier.** 1998. Sequential extractions and SEM for Pb behavior analysis under soil pH alteration, pp. 569-574. Dans P.S. Sêco e Pinto (ed.), *Environmental Geotechnics. Compte-rendu du 3rd International Congress on Environmental Geotechnics*, Lisboa, Portugal.
- Dubé, J.S.** 1997. Application d'un protocole analytique à l'évaluation de la distribution géochimique des métaux lourds dans les sols contaminés. Mémoire de maîtrise. Université Laval.
- Dunn, G.H. et R.E. Philips.** 1991. Macroporosity of a well-drained soil under no-till and conventional tillage. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55** : 817-823.
- Durand, D.** 1979. La systémique. Que sais-je. Presses universitaires de France, Paris.
- Edwards, W.M., M.J. Shipitalo, L.B. Owens et W.A. Dick.** 1993. *J. Environ. Qual.* **22** : 453-457.
- Evans, R.D. et D.C. Lasenby.** 1993. Bioconcentration of cadmium in aquatic invertebrates : Geochemical, physiological and behavioural influences. *Water Poll. Res. J. Canada* **28** : 237-251.
- Fetter, C.W.** 1993. Contaminant hydrogeology. Macmillan Publishing Company, New York.
- Flury, M.** 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - A review. *J. Environ. Qual.* **25** : 25-45.

- Förstner, U. et G.T.W. Wittman.** 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.
- Fortin, J., W.A. Jury et M.A. Anderson.** 1998. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids in sand columns. *J. Environ. Qual.* 27 : 38-45.
- Freeze, R.A. et J.A. Cherry.** 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs
- Galvez-Cloutier, R.** 1995. Study of Heavy Metal Accumulation Mechanisms in the Lachine Canal Sediments. Thèse de doctorat. Université McGill.
- Galvez-Cloutier, R.** 1989. Clay suspension as a buffering system for the containment of lead as a soil pollutant. Mémoire de maîtrise. Université McGill, Montréal.
- Galvez-Cloutier, R. et J.S. Dubé.** 1998a. An evaluation of fresh water sediments contamination: The Lachine Canal sediments case, Montréal, Canada. Part II: Heavy metal particulate speciation study. *Water, Air, and Soil Pollut.*
- Galvez-Cloutier, R. et J.-S. Dubé.** 1998b. Approche méthodologique pour la transformation progressive d'un centre de transfert en centre de traitement. Partie II : Étude de traitabilité du lavage chimique des sols contaminés. *Vecteur Environnement.* 31 (3) : 30-37.
- Gaudet, J.P., H. Jégat, G. Vachaud et P.J. Wierenga.** 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41 : 665-671.
- Ghodrati, M. et W.A. Jury.** 1990. A field study using dyes to characterize preferential flow of water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 : 1558-1563.
- Gombert II, D.** 1994. Treatability testing to evaluate what can work. *Nuclear Technology.* 108 : 90-99.

-
- Gupta, A., G. Destouni et M.B. Jensen.** 1999. Modelling tritium and phosphorus transport by preferential flow in structured soil. *Journal of Contaminant Hydrology*. **35** : 389-407.
- Gunn, A.M., D.A. Winnard et D.T.E. Hunt.** 1988. Trace metal speciation in sediments and soils : An overview from water industry perspective, p. 261-294. *Dans* J.R. Kramer et H.E. Allen (ed.), *Metal speciation : Theory, analysis, and application*. Lewis Publishers, Inc. Chelsea.
- Harvey, J.W.** 1993. Measurement of variation in soil solute tracer concentration across a range of effective pore sizes. *Water Resour. Res.* **29 (6)** : 1831-1837.
- Hébrard-Labit, C.** 1998. Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé : expériences et modélisation. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 307 p.
- Hillel, D.** 1980. *Fundamentals of soil physics*. Academic Press. New York
- Hillel, D.** 1982. *Introduction to soil physics*. Academic Press. New York.
- Hunt, J.R., N. Sitar et K.S. Udell.** 1988. Nonaqueous phase transport and cleanup I. Analysis of mechanisms. *Water Resour. Res.* **24** : 1247-1258.
- Jardine, P.M., G.K. Jacobs et G.V. Wilson.** 1993. Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media : I. Inorganic contaminants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57** : 945-953.
- Jardine, P.M., G.V. Wilson, R.J. Luxmoore et J.F. McCarthy.** 1989. Transport of inorganic and natural organic tracers through an isolated pedon in a forest watershed. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53** : 317-323.
- Jardine, P.M., G.V. Wilson et R.J. Luxmoore.** 1988. Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns from two contrasting watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** : 1252-1259.

- Kabata-Pendias, A. et H. Pendias.** 1991. Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton.
- Langner, H.W., J.M. Wraith, W.P. Inskeep, H.M. Gaber et B. Huwe.** 1998. Constant-head solute transport and soil water characteristic determination. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62** : 110-113.
- Leckie, J.O.** 1988. Coordination chemistry at the solid/solution interface, p. 41-68. *Dans* J.R. Kramer et H.E. Allen (ed.), *Metal speciation : Theory, analysis, and application*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- Lefebvre, R.** 1995. Écoulement multiphase immiscible - Introduction aux notions fondamentales. Document pédagogique. INRS-Géoresources.
- Leith, S.D., M.M. Reedy, W.F. Ramirez et M.J. Heymans.** 1996. Limestone characterization to model damage from acidic precipitation : Effect of pore structure on mass transfer. *Environ. Sci. Technol.* **30** : 2202-2210.
- Letey, J.** 1991. The study of soil structure : Science or art. *Aust J. Soil Res.* **29** : 699-707.
- Li, Y. et M. Ghodrati.** 1997. Preferential transport of solute through soil columns containing constructed macropores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61** : 1308-1317.
- Li, Y. et M. Ghodrati.** 1994. Transport of nitrate in soil columns containing root channels. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58** : 653-659.
- Lin, H.S., K.J. McInnes, L.P. Wilding et C.T. Hallmark.** 1997. Low tension flow in structured soils. *Can. J. Soil Sci.* **77** : 649-654.
- Luxmoore, R.J.** 1980. Micro-, meso-, macroporosity of soil. *Soil Sci.Soc.Am. J.* **45** : 671-672.
- Magesan, G.N., I. Vogeler, D.R. Scotter, B.E. Clothier et R.W. Tillman.** 1995. Solute movement through two unsaturated soils. *Aust. J. Soil Res.* **33** : 585-596.

-
- Martel, R. et P.J. Gélinas.** 1996. Residual diesel measurement in sand columns after surfactant/alcohol washing. *34(1)* : 162-167.
- Martineau et Walker.** (Page consultée octobre 2000). La nouvelle Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. [En ligne, document PDF]. Adresse URL : <http://w3.martineau-walker.com/pdf/v1no1fr.pdf>.
- Masscheleyn, P.H., F.M. Tack et M.G. Verloo.** 1996. Feasibility of a counter-current extraction procedure for the removal of heavy metals from contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollut.* **89** : 317-335.
- Matsubayashi, U., L.P. Devkota et F. Takagi.** 1997. Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium. *Journal of Hydrology Amsterdam.* **192(1-4)** : 51-64.
- Mayer A.S. et C.T. Miller.** 1993. An experimental investigation of pore-scale distributions of non-aqueous phase liquids at residual saturation. *Transport in porous media.* **10** : 57-80.
- Miller, C.T., M.M. Poirier-McNeill et A.S. Mayer.** 1990. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids : Mass transfer characteristics. *Water Resour. Res.* **26 (11)** : 2783-2796.
- Ministère de l'environnement et de la faune du Québec (MEFQ).** 1998. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Les Publications du Québec, Sainte-Foy.
- MEFQ.** 1994. Dix ans de restauration des terrains contaminés. Bilan de 1983 à 1993. Les Publications du Québec, Sainte-Foy.
- MEFQ.** 1988. Politique de réhabilitation des terrains contaminés. Les Publications du Québec, Sainte-Foy.
- MEFQ.** (Page consultée octobre 2000). [En ligne, document HTML]. Adresse URL : <http://www.menv.gouv.qc.ca/sol/>.

-
- MEFQ.** 2000. Liste des dossiers de terrains contaminés répertoriés depuis 1984. Communication personnelle.
- Mohanty, S. et R. Singh.** 1996. Determination of soil hydrologic properties under simulated rainfall conditions. *Agricultural Water Management*. **29(3)** : 267-281.
- Moreno, L. et C.F. Tsang.** 1991. Multiple-peak response to tracer injection tests in single fractures : A numerical study. *Water Resour. Res.* **27 (8)** : 2143-2150.
- Munson, B.R., D.F. Young et T.H. Okiishi.** 1990. *Fundamentals of fluid mechanics*. John Wiley and Sons. New York.
- Nandagiri, L. et R. Prasad.** 1996. Field evaluation of unsaturated hydraulic conductivity models and parameter estimation from retention data. *Journal of Hydrology Amsterdam*. **179(1-4)** : 197-205.
- Nkedi-Kizza, P., P.S.C. Rao, R.E. Jessup et J.M. Davidson.** 1982. Ion exchange and diffusive mass transfer during miscible displacement through an aggregated oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46** : 471-476.
- Öhman, L.O. et S. Sjöberg.** 1988. Thermodynamic calculations with special reference to the aqueous aluminium system, p.140. *Dans* J.R. Kramer et H.E. Allen (ed.), *Metal speciation : Theory, analysis, and application*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- Pennell, K.D., Abriola, L.M. et J. Weber Jr.** 1993. Surfactant-enhanced solubilisation of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environ. Sci. Technol.* **27**: 2332-2340.
- Perroux, K.M. et I. White.** 1988. Designs for disc permeameters. *Soil Sci.Soc. Am. J.* **52** : 1205-1215.

-
- Plassard, F. T. Winiarski et M. Petit-Ramel.** 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil : Comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology.* **42** : 99-111.
- Prusty, B.G.K., C. Sahu et G. Godgul.** 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zone mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediments. *Chemical geology.* **112** : 275-291.
- Quigley, R.M.** 1992. Clay barriers for mitigation of contaminant impact : Evaluation and design. Volume II : Clay leachate compatibility, laboratory and field diffusion. University of Western Ontario, London.
- Reedy, O.C., P.M. Jardine, G.V. Wilson et H.M. Selim.** 1996. Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow interruption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60** : 1376-1384.
- Ritsema, C.J. et L.W. Dekker.** 1996 Water repellency and its role in forming preferred flow paths in soils. *Aust. J. Soil Res.* **34** : 475-487.
- Ritsema, C.J. et L.W. Dekker.** 1994. How water moves in a water repellent sandy soil 2. Dynamics of fingered flow. *Water Resour. Res.* **30** (9) : 2519-2531.
- Ritsema, C.J., L.W. Dekker, J.M.H. Hendrickx et W. Hamminga.** 1993. Preferential flow mechanism in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.* **29** (7) : 2183-2193.
- Roth, K.** 1996. Heterogeneity of soils and its role in solute transport, p. 77-88. *Dans* H. Kobus, B. Barczewski et H.-P. Koschitzky (éds.). *Groundwater and subsurface remediation. Research Strategies for in-situ technologies.* Springer, Berlin.
- Rubin, J.** 1983. Transport of reacting solutes in porous media : Relationship between mathematical nature of problem formation and chemical nature of reactions. *Water Res. Res.* **19** (5) : 1231-1252.

-
- Sahu, K.C., B.G.K. Prusty et G. Godgul.** 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 2. Dispersion in floodplain soils of stream. *Chemical geology*. 112 : 293-307.
- Sardin, M., D. Schweich, F.J. Leij et M. Th. Van Genuchten.** 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : A review. *Water Resour. Res.* 27(9) : 2287-2307.
- Seyfried, M.S. et P.S.C. Rao.** 1987. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil : Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51 : 1434-1444.
- Shackelford, C.D. et R.K. Rowe.** (Page consultée avril 1997). Contaminant transport modeling. ISSMGE technical committee TC5 on Environmental Geotechnics. [En ligne document HTML]. Adresse URL : <http://www.gub.ruhr-uni-bochum.de/TC5/sc2index.htm>.
- Shipitalo, M.J., W.M. Edwards, W.A. Dick et L.B. Owens.** 1990. Initial storm effects on macropore transport of surface-applied chemicals in no-till soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 : 1530-1536.
- Sigg , L. P. Behra et W. Stumm.** 1994. Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, 2^e édition. Masson, Paris.
- Singh, P. et R.S. Kanwar.** 1991. Preferential solute transport through macropores in large undisturbed saturated soil columns. *J. Environ. Qual.* 20 : 295-300.
- Skopp, J., W.R. Gardner et E.J. Tyler.** 1981. Solute movement in structured soils : Two-region model with small interaction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45 : 837-842.
- Spitz, K. et J. Moreno.** 1996. A practical guide to groundwater and solute transport modeling. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Sposito, G.** 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford.

-
- Société de développement Angus (SDA).** (Page consultée octobre 2000) Le Technopôle Angus. [En ligne, document HTML] Adresse URL : <http://www.sda-angus.com>.
- Sollins, P. et R. Radulovich.** 1988. Effects of soil physical structure on solute transport in a weathered tropical soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** : 1168-1173.
- Stehouwer, R.C., W.A. Dick et S.J. Traina.** 1994. Sorption and retention of herbicides in vertically oriented earthworm and artificial burrows. *J. Environ. Qual.* **23** : 286-292.
- Stone, M. et J. Marsalek.** 1996. Trace metal composition and speciation in street sediment : Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollut.* **87** : 149-169.
- Tallon Environnement Inc.** 1996. La technologie Tallon : La solution d'aujourd'hui pour les générations de demain. Document promotionnel.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell et M. Bisson.** 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51** : 844-850.
- Tessier, A. et P.G.C. Campbell.** 1988. Partitioning of trace metals in sediments, p. 183-199. *Dans* J.R. Kramer et H.E. Allen (ed.), *Metal speciation : Theory, analysis, and application*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- Therrien, R.** 1995. Processus de transport de masse. Document pédagogique. Université Laval.
- Toride, N., F.J. Leij et M. Th. van Genuchten.** 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resour. Res.* **29(7)** : 2167-2182.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA).** (Page consultée octobre 2000).
- van Genuchten, M.Th.** 1979. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44** : 892-898.

-
- van Genuchten, M.Th. et F.N. Dalton.** 1986. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma*. **38** : 165-183.
- van Genuchten, M.Th. et P.J. Wierenga.** 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40** : 473-480.
- Vauclin, M.** 1993. Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol: Revue et état de l'art, p.57-76. *Dans* Ministère de l'environnement (éd.), *Modélisation du comportement des polluants dans les hydrosystèmes*. Paris, France.
- Vogeler, I., D.R. Scotter, S.R. Green, et B.E. Clothier.** 1997. Solute movement through undisturbed soil columns under pasture during unsaturated flow. *Aust. J. Soil. Res.* **35** : 1153-1163.
- Vollhardt, K.P.C.** 1990. *Traité de chimie organique*. Éditions du renouveau pédagogique, Inc., Bruxelles.
- Wallach, R., et T.S. Steenhuis.** 1998. Model for nonreactive solute transport in structured soils with continuous flow paths. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62(4)** : 881-886.
- Wang, J.S.Y. et T.N. Narasimhan.** 1985. Hydrologic mechanisms governing fluid flow in a partially saturated, fractured, porous medium. *Water Resour. Res.* ? : 1861-1874.
- White, R.E., J.S. Dyson, Z. Gerstl et B. Yaron.** 1986. Leachng of herbicides through undisturbed cores of a structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50** : 277-283.
- Wilson, G.V., P.M. Jardine et J.P. Gwo.** 1992. Modeling the hydraulic properties of a multiregion soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56** : 1731-1737.
- Wilson, G.V. et R.J. Luxmoore.** 1988. Infiltration, macroporosity, and mesoporosity distribution on two forested watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** : 329-335.

- Winiarski, T.** 1994. Analyse systémique du fonctionnement de l'interface système naturel et système anthropisé – exemple de l'interface décharge/aquifère. Thèse de doctorat. Université Claude-Bernard-Lyon I.
- Wood, J.M.** 1988. Transport, bioaccumulation, and toxicity of metals and metalloids in microorganisms under environmental stress, p. 295-314. *Dans* J.R. Kramer et H.E. Allen (ed.), Metal speciation : Theory, analysis, and application. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- Xiang, H.F. et A. Banin.** 1996. Solid-phase fractionation changes in saturated arid-zone soils : Pathways and kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60** : 1072-1080.
- Yong, R.N.** 1995. The fate of toxic pollutants in contaminated sediments, p. 13-39. *Dans* K.R. Demars, G.N. Richardson, R.N. Yong et R.C. Chaney (ed.), Dredging, remediation and containment of contaminated sediments. ASTM STP 1293. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Yong, R.N. et Y. Phadunchewit.** 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Can. Geotech. J.* **25** : 599-607.
- Yong, R.N., R. Galvez-Cloutier et Y. Phadungchewit.** 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Can. Geotech. J.* **30** : 834-847.
- Yong, R.N., A.M.O. Mohamed et B.P. Warkentin.** 1992. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- Yong, R.N., B.P. warkentin, Y. Phadungchewit et R. Galvez.** 1990. Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollut.* **53** : 53-67.
- Yong, R.N. et B.P. Warkentin.** 1975. Soil properties and behaviour. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam.

ANNEXE A

LA SITUATION DES TERRAINS CONTAMINÉS AU QUÉBEC

Au Québec, le MEFQ a mis sur pied deux inventaires afin d'effectuer un suivi de la situation relative à la contamination des terrains. En 1994, les inventaires GERLED (Groupe d'étude pour la restauration des lieux d'élimination des déchets dangereux) et GERSOL (Groupe d'étude et de restauration des sols contaminés) faisaient état d'un total de 1384 sites contaminés au Québec (MEFQ, 1994). Il était estimé, à cette époque, que le nombre de sites contaminés augmenterait au fur et à mesure que les industries déclareraient l'état de contamination de leurs sites. En effet, lors de la dernière mise à jour de ces inventaires en 2000, le nombre de sites répertorié était de 4511 (MEFQ, communication personnelle). De ce nombre, 2842 sites, soit 63% de l'ensemble, sont situés dans les grandes régions urbaines de Québec et Montréal (incluant Laval, Lanaudière et la Montérégie).

Selon les inventaires de 1994, 31% des sites contaminés répertoriés présentaient une contamination mixte ou inorganique qui, dans 97% des cas, comprenait des métaux lourds (MEFQ, 1994). En considérant l'étape maximale de restauration atteinte, 42% des sites avaient été complètement restaurés, alors que pour environ 40% des sites aucune action de restauration n'avait été entreprise ou une caractérisation sommaire avait été effectuée (MEFQ, 1994). Lorsque les inventaires GERLED et GERSOL étaient considérés séparément, les chiffres montraient des tendances plus spécifiques. Pour les lieux GERLED, près de 60% des terrains contaminés contenaient des métaux ou une contamination mixte, ceci étant dû à la forte proportion de parcs à résidus miniers dans cet inventaire (MEFQ, 1994). De plus, 66% des lieux GERLED n'avaient été l'objet d'aucune activité de restauration et seulement 19% des terrains avaient été complètement restaurés. Dans le cas de l'inventaire GERSOL, seulement 21% des sites contenaient des métaux et une contamination mixte,

alors que 79% des sites contenaient exclusivement des contaminants organiques. De plus, 50% des terrains GERSOL avaient été complètement restaurés, alors que dans 27% des cas l'étape maximale atteinte était la caractérisation. Aucune restauration n'avait été entreprise pour seulement 5% des terrains GERSOL.

Ces chiffres permettent de mettre en relation entre la nature des contaminants présents, et le degré d'avancement des activités de restauration d'un site contaminé. Selon les données de 1994, un nombre important de sites complètement restaurés correspondait généralement à une forte proportion de sites contenant exclusivement des contaminants organiques. D'autre part, une proportion élevée de sites pour lesquels aucune action de restauration n'avait été entreprise correspondait à une contamination métallique ou mixte.

Ces tendances peuvent être expliquées, par le fait qu'à l'encontre des techniques de restauration pour les contaminants organiques, peu de techniques efficaces sont disponibles pour les sites contaminés par des métaux lourds ou par une contamination mixte. Benazon (1995) stipule qu'au Canada, les sites présentant des scénarios de contamination simple et de faible volume ont été restaurés plus souvent et ce, au détriment des sites de volume supérieur et dont la contamination est mixte (ex. sites contenant plusieurs métaux lourds et polluants organiques). Cette situation découle de l'adoption, en 1991, par le Ministère des ressources naturelles du Québec (MRN) d'un programme sur dix ans pour le remplacement des réservoirs souterrains de produits pétroliers et dont les exigences sont définies par le *Règlement sur les produits pétroliers*. L'opération de remplacement des réservoirs souterrains initiée par ce règlement a permis le développement de technologies de traitement efficaces pour les produits pétroliers ainsi que la mise en place d'une vingtaine de centres de traitement (MEFQ, 1998). L'accès facile aux centres de traitement, l'efficacité des technologies démontrées *in situ* et *ex situ*, ainsi que les coûts compétitifs de ces équipements favorisent la décontamination des terrains et des sols contaminés par les produits pétroliers (MEFQ, 1998). De plus, de nombreux lieux d'entreposage de produits pétroliers ont une petite superficie, sont situés au cœur des villes, près des résidences et n'ont pas de zone tampon permettant d'atténuer les impacts de la contamination (MEFQ, 1998). Ainsi, la majorité des travaux de restauration se sont concentrés sur la décontamination des sols entourant les stations-service au Québec (De Smet, 1995) et ce, en ayant recours aux critères génériques de la politique du MEFQ.

L'analyse de la dernière mise à jour des inventaires GERLED et GERSOL de 2000 montre une évolution de la situation des terrains contaminés par rapport à celle de 1994¹. Cette analyse a été effectuée pour les régions urbaines de Québec et Montréal, ces dernières ayant subi une forte augmentation du nombre de sites répertoriés, soit de l'ordre de 150% pour Montréal, 400% pour la Montérégie et 1600% pour la région de Québec.

La répartition des terrains selon le type de contamination pour ces régions est différente de celle présentée pour l'ensemble des terrains en 1994. Ainsi, la contamination inorganique compte pour 4% de l'ensemble des sites, la contamination mixte pour 13% et la contamination organique pour 68%. Par rapport à 1994, la proportion de sites présentant une contamination organique s'est maintenue alors que la contamination inorganique/mixte a diminué de 14%. Toutefois, l'inscription de 15% de terrains dont le type de contamination est à ce jour inconnu modifie la répartition des terrains et introduit une incertitude quant à la proportion réelle de chaque type de contamination. Notons que cette dernière catégorie de terrains n'était pas répertoriée dans l'inventaire de 1994.

En isolant les données pour les deux principaux types de contamination, soit une contamination mixte avec métaux (MIXM) et une contamination exclusivement organique (ORG), il est possible de tracer certains parallèles avec les données de 1994. De plus, les données sont séparées selon le type d'inventaire, soit 1) dépôts de résidus (GERLED) et 2) autres terrains (GERSOL). Ces données sont présentées au tableau A.1.

En considérant la répartition des sites MIXM et ORG pour les deux inventaires, on constate que 89.3% et 63.2% des sites respectivement ont fait l'objet d'activité de caractérisation. De plus, 22.2% des sites MIXM et 29.5% des sites ORG font l'objet d'activités de restauration et 41.7% et 43.9% des sites respectivement ont été complètement restaurés. Notons que moins de 15% des sites pour chaque type de contamination font ou ont fait l'objet d'un suivi environnemental. Lorsque les deux inventaires sont considérés séparément, on remarque que la répartition des sites MIXM et ORG dans l'inventaire GERSOL et ce, dans chacune des catégories d'activités, est similaire à celle du cumul des inventaires.

¹ Le traitement des données de l'inventaire de 2000 n'a pas été effectué par le MEFQ en date de rédaction du présent document. Ainsi, il n'est pas possible de comparer pour l'instant l'état actuel des sols contaminés au Québec avec celui de 1994. Par contre, l'accès aux données brutes de l'inventaire de 2000 a permis d'effectuer une étude préliminaire des nouvelles données et dont les résultats servent de complément, dans le cadre exclusif du présent travail, à ceux publiés par le MEFQ en 1994.

La forte proportion de l'ensemble des terrains dans l'inventaire GERSOL explique cette situation. Dans l'inventaire GERLED, la répartition des terrains est différente. En effet, 90% des terrains MIXM et 78.9% des terrains ORG ont fait l'objet d'une caractérisation. Aussi, les activités de restauration ont été initiées sur 30% et 10.5% des terrains MIXM et ORG respectivement et ont été complétées dans près de 33% et 37% des cas respectifs. De plus, le suivi environnemental est plus répandu dans cet inventaire, soit dans des proportions respectives de 37.2% et 21.1%.

Tableau A.1 Répartition des terrains contaminés dans l'inventaire du MEFQ de 2000

Activité	Dépôts de résidus MIXM (%)	Dépôts de résidus ORG (%)	Autres terrains MIXM (%)	Autres terrains ORG (%)	Cumul MIXM (%)	Cumul ORG (%)
<u>Caractérisation</u>						
Initiée	32,5	10,5	17,1	14,1	18,9	14,1
Terminée	57,5	68,4	72,1	48,9	70,4	49,1
Non nécessaire	0,0	0,0	0,7	13,1	0,6	12,9
Inconnu	10,0	21,1	10,1	23,9	10,1	23,9
<u>Restauration</u>						
Initiée	30,0	10,5	21,1	29,7	22,2	29,5
Terminée	32,5	36,8	43,0	43,9	41,7	43,9
Non nécessaire	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Inconnu	37,5	52,6	35,9	26,3	36,1	26,6
<u>Suivi</u>						
Initiée	22,5	21,1	5,4	6,5	7,4	6,7
Terminée	15,0	0,0	4,7	5,0	5,9	5,0
Non nécessaire	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Inconnu	62,5	78,9	89,9	88,5	86,7	88,4

En comparant ces chiffres avec les conclusions tirées du document du MEFQ sur l'inventaire de 1994, on remarque une situation nettement plus favorable quant aux terrains MIXM. En effet, ces terrains sont représentés dans les deux inventaires par des proportions de sites en restauration et restaurés de près de 64%. De plus, près de 90% des terrains MIXM ont été caractérisés. Par ailleurs, la situation des terrains ORG est restée similaire à 1994 lorsque l'on compare la répartition des activités de restauration de l'inventaire GERSOL de 1994 avec sa version de 2000. Notons qu'il n'existe pas de point de comparaison dans MEFQ (1994) avec la situation des terrains ORG de l'inventaire GERLED de 2000.

Ainsi, l'évolution de la situation des sols contaminés s'est produite à deux niveaux. D'une part, le nombre de terrains contaminés répertoriés a considérablement augmenté. D'autre part, les sites présentant une contamination mixte avec métaux lourds semblent maintenant bénéficier d'activités de restauration dans une proportion nettement supérieure. Plusieurs facteurs ont pu diriger ces changements. On retiendra principalement la politique du MRN visant à remplacer l'ensemble des réservoirs souterrains d'ici 2001 et la nouvelle *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* du MEFQ.

Chacune de ces politiques a influencé la situation de la contamination des sols de manière particulière. Les effets qu'a eu la politique du MRN permettent d'anticiper des répercussions similaires de la nouvelle politique du MEFQ. D'une part, la politique du MRN a favorisé la déclaration et l'enregistrement d'un nombre important de terrains contaminés par des fuites de produits pétroliers provenant de réservoirs souterrains. Cette politique a favorisé le développement de technologies efficaces pour traiter ce type de terrain contaminé et leur disponibilité incitent les propriétaires de ces terrains à les déclarer au MEFQ. En ce qui concerne la nouvelle politique du MEFQ, on peut déjà remarquer une nette influence sur la déclaration et la réhabilitation des sites présentant une contamination mixte, notamment au niveau des sites MIXM. Il sera intéressant de constater si, à l'instar de la politique du MRN pour les contaminants pétroliers, la nouvelle politique de 1998 permettra aussi le développement de nouvelles techniques de décontamination pour les cas de contamination mixte. Il est impossible pour l'instant de se prononcer sur ce sujet, car les inventaires du MEFQ ne font pas état de la nature exacte des mesures de réhabilitation entreprises. Grâce à l'exemple de la réhabilitation des terrains des ateliers Angus dans l'est de l'île de Montréal, présenté au chapitre I, il est néanmoins possible d'avoir un portrait du type d'activités de réhabilitation entreprises sur ces sites.

ANNEXE B

CARACTÉRISATION DES REMBLAIS CONTAMINÉS MIXTES

Tableau B.1 Caractérisation des remblais contaminés mixtes

Paramètre	Valeurs					
	T1-1	T1-2	T1-3	T2-1	T2-2	T2-3
<i>Paramètres géochimiques</i>						
pH	8.3	8.6	8.8	8.1	7.9	8.0
CaCO ₃ insolubles (% équivalent pds/pds)	15.3	20.4	19.2	14.1	12.9	16.7
Matière organique/COT (% pds/pds)	9.5/5.5	3.9/2.3	3.9/2.3	13.6/7.9	9.7/5.6	10.7/6.2
Granulométrie (% pds/pds) (gravier/sable/silt/argile)	3.3/81.0/ 15.3/0.4	6.1/83.8/ 10.0/0.1	7.5/82.2/ 10.0/0.3	9.1/76.7/ 14.0/0.2	11.3/81.0/ 7.6/0.1	13.9/74.5/ 11.6/0.0
<i>Ligands dissous (mg/kg)</i>						
Chlorure (Cl ⁻)	2 336.45	339.06	245.11	12.26	13.22	10.69
Nitrate (NO ₃ ⁻)	16.19	0.00	10.16	0.00	0.00	0.00
Phosphate (PO ₄ ³⁻)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	673.41	1 080.47	120.75	319.32	1 468.14	1 968.05
<i>Métaux (mg/kg)</i>						
Calcium total (Ca)	48 682.74	46 363.37	67 764.85	3 599.05	11 996.27	38 528.18
Magnésium total (Mg)	3 680.28	3 610.47	5 436.12	4 843.60	4 079.18	4 870.62
Fer total (Fe)	29 027.28	12 988.44	19 422.31	147 262.63	154 974.00	136 075.18
Manganèse total (Mn)	496.83	219.84	274.88	2 204.04	2 550.29	1 653.16
<i>Contaminants métalliques (mg/kg)</i>						
Cadmium (Cd)	0.00	0.00	0.00	27.33	32.65	18.00
Chrome (Cr)	24.84	17.59	19.35	117.30	114.19	68.28
Cuivre (Cu)	378.81	36.71	61.33	8 237.87	8 131.87	4 959.29
Nickel (Ni)	24.84	11.87	10.12	321.05	318.13	176.43
Plomb (Pb)	1 034.58	287.99	225.64	4 779.22	5 058.40	3 652.90
Zinc (Zn)	1 108.60	244.04	173.95	7 420.96	9 863.64	5 803.89
<i>Contaminants organiques (mg/kg)</i>						
Hydrocarbures pétroliers (C ₁₀ -C ₅₀)	n.d.	410	520	6 700	8 800	n.d.
HAP totaux	n.d.	23.3	13.3	38.6	48.5	n.d.

Tableau B.2 Caractérisation de la contamination organique

Contaminant organique	Échantillon				Critères du MEFQ (mg/kg)		
	T2-1	T2-2	T1-2	T1-3	A	B	C
Hydrocarbures C ₁₀ -C ₃₀ (mg/kg)	6 700	8 800	410	520	< 100	700	3500
HAP (mg/kg)							
Naphtalène	0.4	1.2	< 0.2	< 0.2	< 0.1	5	50
Acénaphthylène	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	10	100
Acénaphthène	0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	10	100
Fluorène	0.2	0.3	0.1	< 0.1	< 0.1	10	100
Phénanthrène	3.3	3.5	2.1	1.4	< 0.1	5	50
Anthracène	0.7	1.0	0.6	0.3	< 0.1	10	100
Fluoranthène	4.7	4.9	4.2	2.2	< 0.1	10	100
Pyrène	4.2	5.3	3.5	1.9	< 0.1	10	100
Benzo(a)anthracène	2.4	2.9	1.9	1.1	< 0.1	1	10
Chrysène	6.7	7.0	3.3	2.0	< 0.1	1	10
Benzo(b)fluoranthène	7.5	8.9	3.1	2.0	< 0.1	1	10
Benzo(k)fluoranthène	*	*	*	*	< 0.1	1	10
Benzo(a)pyrène	2.9	4.5	2.0	1.0	< 0.1	1	10
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2.7	4.4	1.2	0.7	< 0.1	1	10
Dibenzo(a,h)anthracène	< 0.1	< 0.1	0.3	0.1	< 0.1	1	10
Benzo(g,h,i)pérylène	2.8	4.4	1.0	0.6	< 0.1	1	10
HAP totaux	38.6	48.5	23.3	13.3	1	20	200

* Benzo(b)fluoranthène = Benzo(b)fluoranthène + Benzo(k)fluoranthène

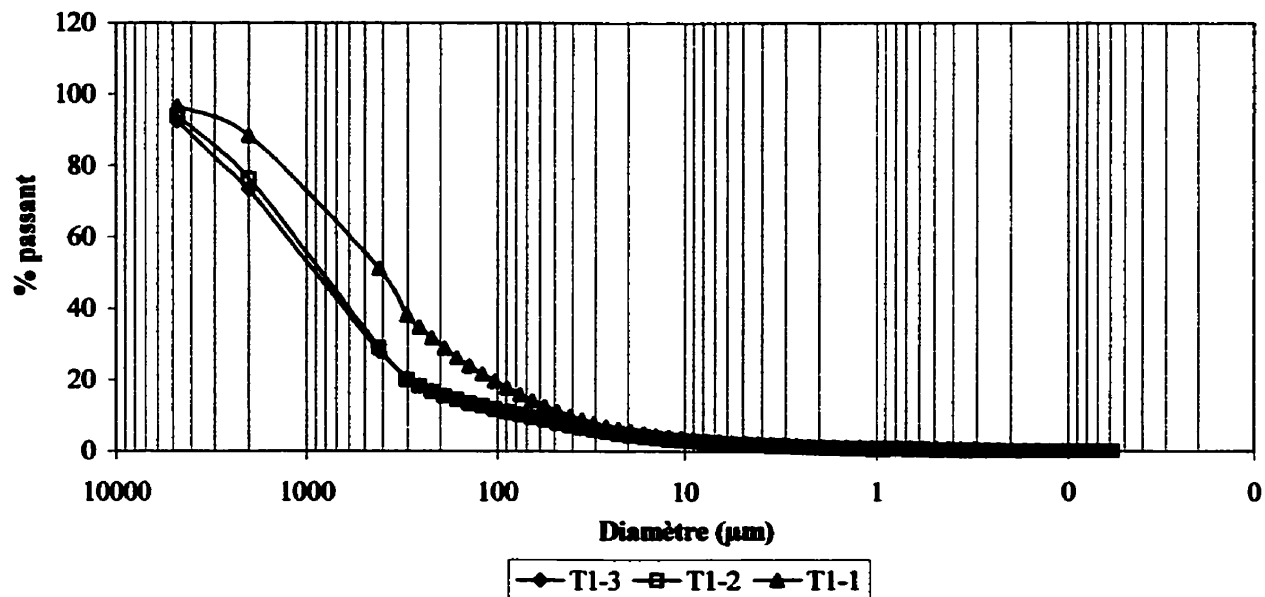


Figure B.1 Granulométrie des échantillons du remblai T1

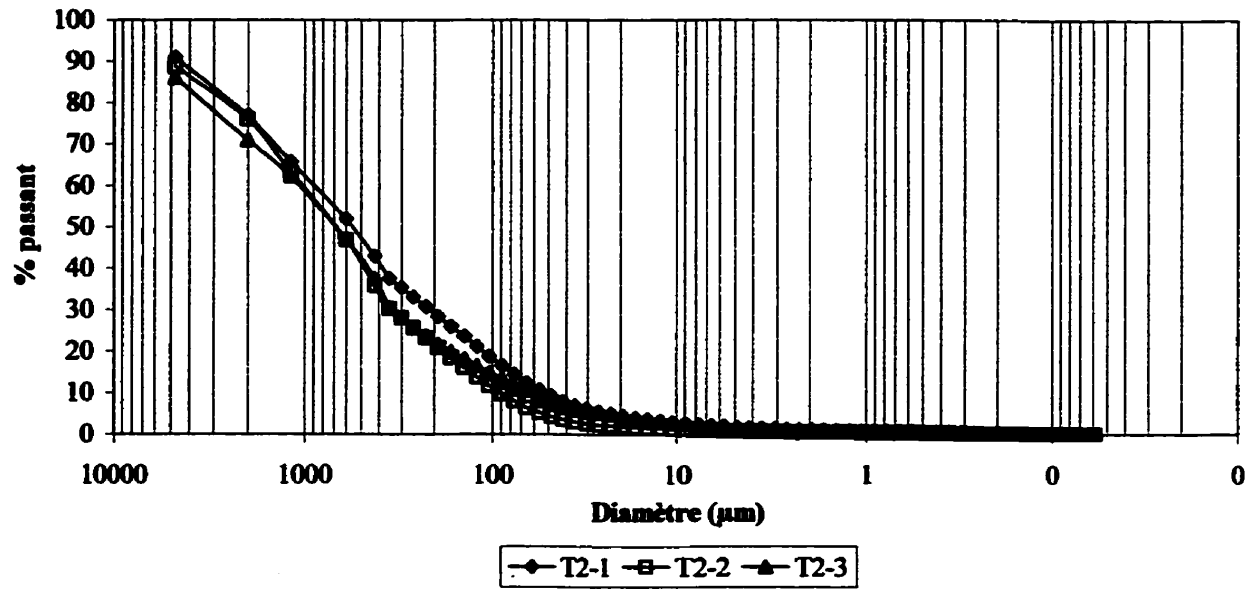


Figure B.2 Granulométrie des échantillons de remblai T2

ANNEXE C

PARAMÈTRES EXTRAITS DE L'ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE CARACTÉRISATION DU TERRAIN T2 MANDATÉE PAR LA VILLE DE QUÉBEC

Tableau C.1 Caractérisation préliminaire des échantillons du remblai T2

Paramètres (mg/kg)	Points d'échantillonnage		
	T2-1	T2-2	T2-3
Arsenic	28	37	2.9
Cadmium	28	20	<0.5
Chrome	300	110	37
Cuivre	9860	1670	6200
Mercure	7	5.4	0.4
Nickel	220	130	370
Plomb	7060	5800	3120
Zinc	8340	6160	4800
Huiles et graisses minérales (H&GM)	33 500	33 800	24 500

ANNEXE D

COURBES DE TRAÇAGE DUPLICATA

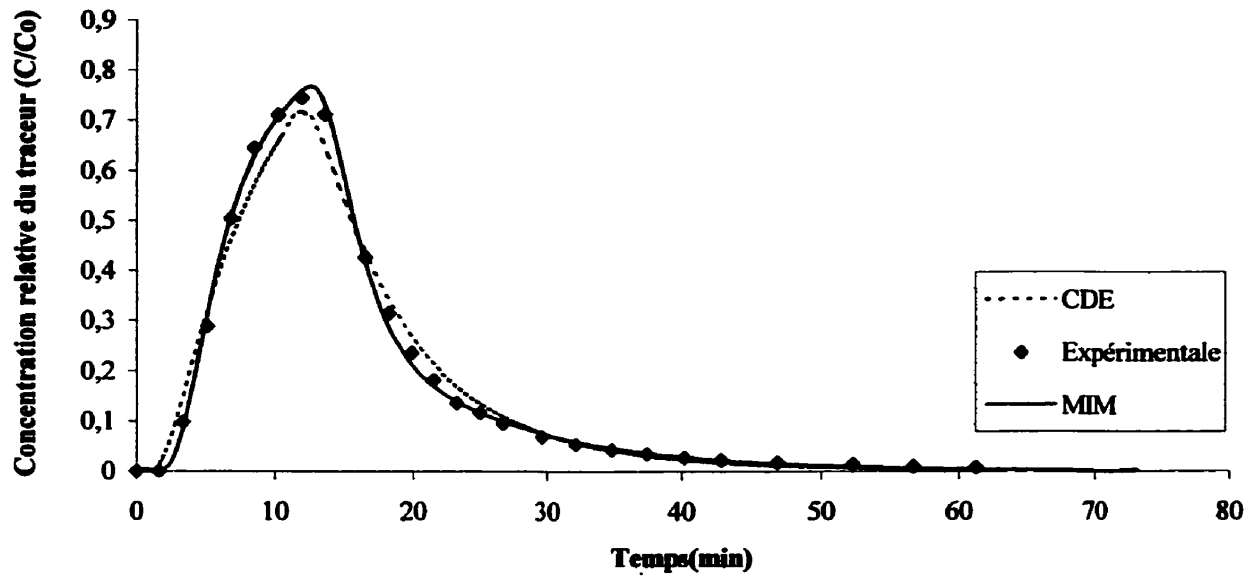


Figure D.1 Écoulement dans le sol sain (C2R+25)

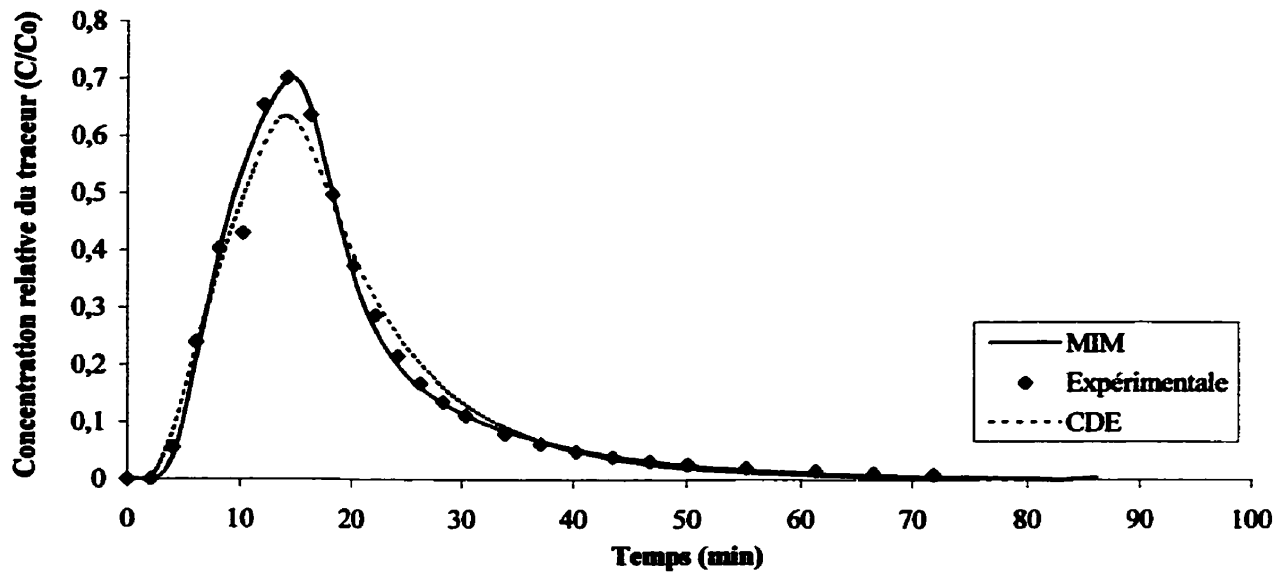


Figure D.2 Écoulement dans le sol sain (C2R+0)

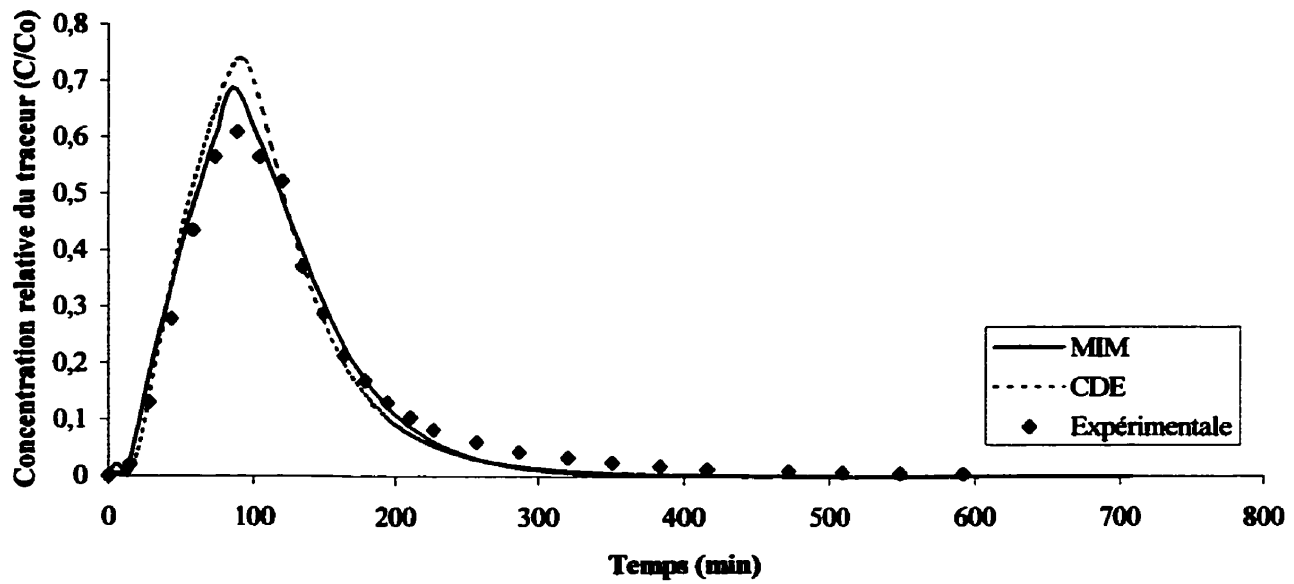


Figure D.3 Écoulement dans le sol sain (C2R-30)

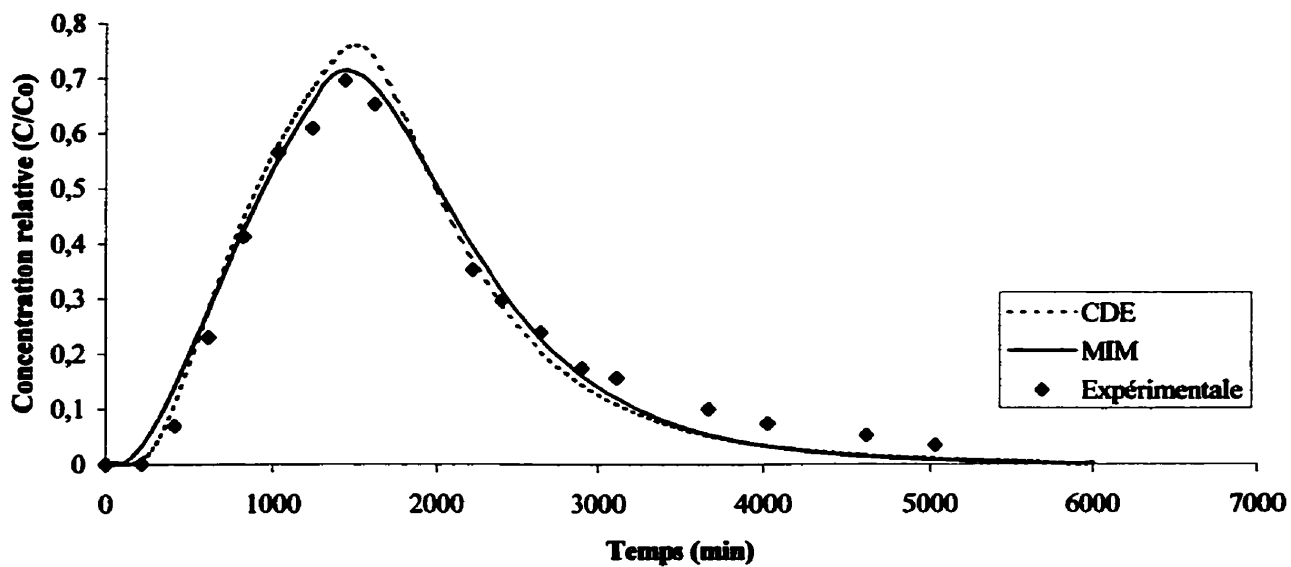


Figure D.4 Écoulement dans le sol avec NAPL résiduel (C4INISAT)

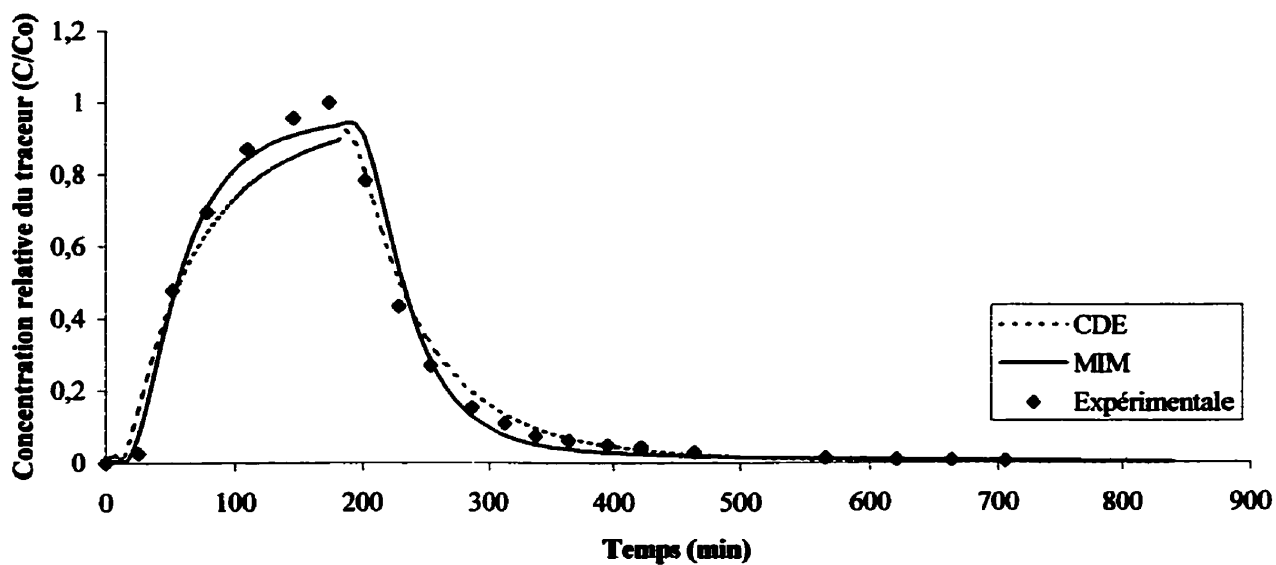


Figure D.5 Écoulement dans le sol avec NAPL résiduel (C3INISEC)