

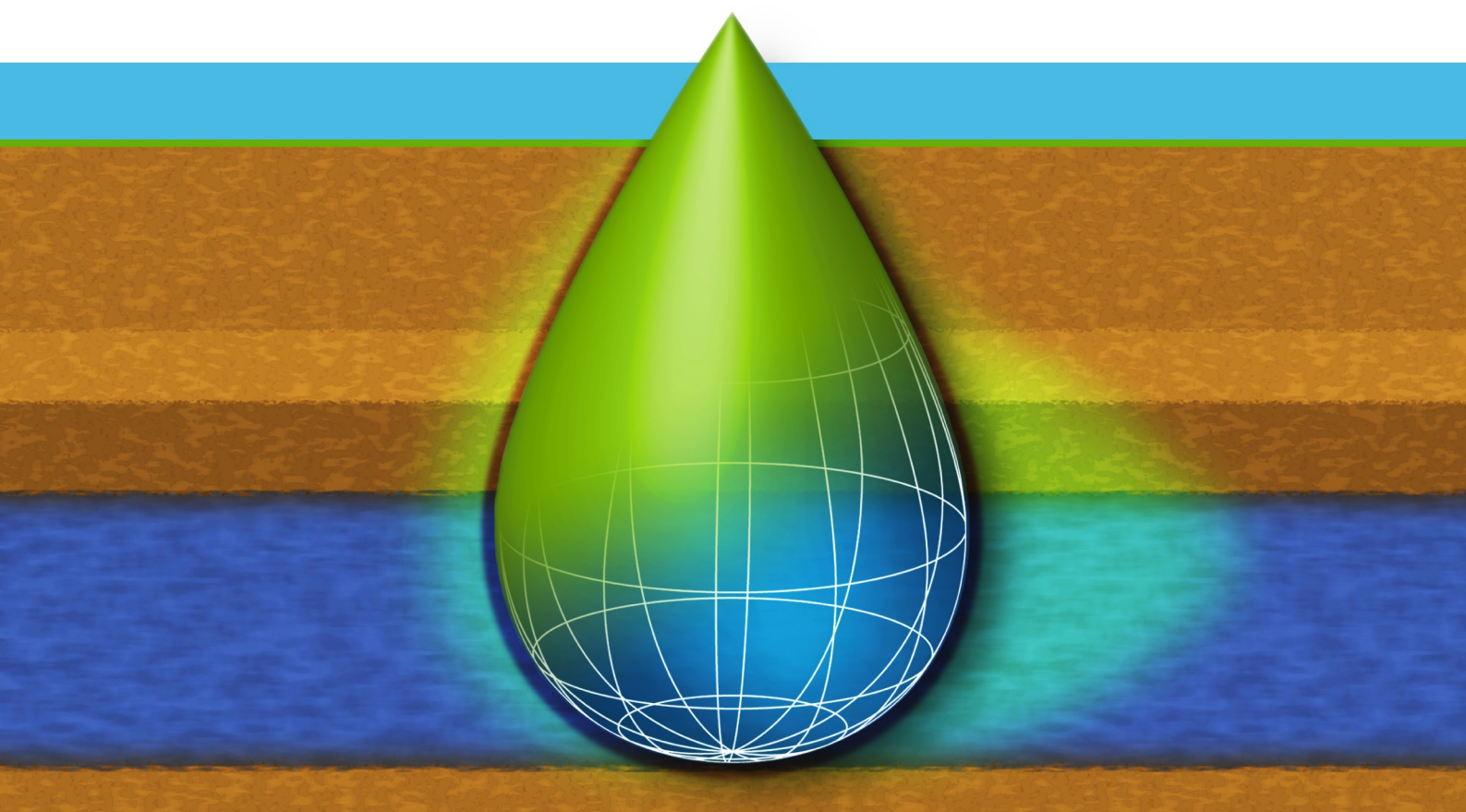


Programme R&D MACAOH (2001-2006)

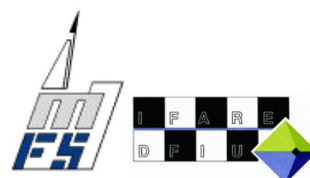
(Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des composés Organo-Halogénés)

MODÉLISATION DU DEVENIR DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LES AQUIFÈRES

GUIDE MÉTHODOLOGIQUE



CONNAÎTRE POUR AGIR



Crédit illustration de couverture et maquette intérieure : V-TECHNOLOGIES pour l'ADEME

Coordination technique : Claude MOUTON – Département Sites et Sols Pollués – ADEME Angers

Suivi communication : Agnès HEYBERGER – Service Communication Professionnelle et Éditions – ADEME Angers

A consulter également :

Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH.

Pour télécharger : www.ademe.fr/publications (document en téléchargement)

Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH

Pour télécharger : www.ademe.fr/publications (document en téléchargement)



L'ADEME en bref

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Elle participe à la mise en oeuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines (la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit) et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

www.ademe.fr



© ADEME 2007

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (Art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par la Code pénal. Seules sont autorisées (Art. L 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Le présent ouvrage a été élaboré par :

- ▲ **Jean-Marie CÔME** (BURGEAP, Directeur Recherche & Développement)
Coordonnateur du programme MACAOH
- ▲ **Michel QUINTARD** (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, Directeur de Recherche CNRS). Expert scientifique du programme MACAOH
- ▲ **Gerhard SCHÄFER** (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, Professeur de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, Directeur de l'IFARE)
- ▲ **Robert MOSÉ** (Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, Professeur)
- ▲ **Philippe DELAPLACE** (Institut Français du Pétrole, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Frank HAESELER** (Institut Français du Pétrole, Chef du département géochimie, Chef de Projet Sites Pollués)

Responsable du programme MACAOH pour l'ADEME :

- ▲ **Claude MOUTON**, Ingénieur au Département Sites et Sols Pollués

L'interprétation des résultats issus de la mise en œuvre des recommandations du guide est de la seule responsabilité des utilisateurs du présent document.
Les mentions de noms commerciaux ne constituent pas une recommandation à leur utilisation.

Le présent document s'inscrit dans une collection d'ouvrages relatifs au programme MACAOH :

Rapports d'études

Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg. Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006, 262 p.

[Mots-clés : milieu poreux, aquifère, saturation résiduelle, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, déconvolution, traçage bisoluble]

Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison. Rapport final ADEME, Volume II, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Quintard M., Schäfer G., Côme J.M., Mosé R., Kaskassian S., Delaplace P., Nex. F., Haeseler F., 2006, 144 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Guides méthodologiques

Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Kaskassian, S., Ropars M., Razakarisoa O., Quintard M., Schäfer G., Haeseler F., 142 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Ropars M., Kaskassian, S., Quintard M., Vogel T., Razakarisoa O., Nex F., Schäfer G., Haeseler F., 230 p.

[Mots-clés : aquifère, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dichloroéthylène, chlorure de vinyle, éthène, éthane, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, atténuation naturelle, bilan de masse]

Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Quintard M., Schäfer G., Mosé R., Delaplace P., Haeseler F., 191 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu souterrain, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Les trois guides méthodologiques sont téléchargeables sur le site Internet de l'ADEME (www.ademe.fr).

Par ailleurs, une thèse de Doctorat co-dirigée par G. SCHÄFER (IMFS/IFARE) et T. VOGEL (U. Lyon I), et co-financée par l'ADEME et BURGÉAP, a été réalisée en synergie avec le programme MACAOH :

Nex F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ	7
1 INTRODUCTION	10
1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH.....	10
1.2 Contexte.....	10
1.3 Contenu du guide méthodologique	13
2 MÉCANISMES EN JEU	15
2.1 Mécanismes de transport et effets d'échelle.....	15
2.1.1 Echelles d'observation et de modélisation.....	15
2.1.2 Description microscopique.....	16
2.1.3 Description macroscopique.....	16
2.1.4 Descriptions mésoscopique et mégascopique.....	17
2.1.5 Conclusion.....	17
2.2 Les mécanismes et leurs formulations mathématiques.....	18
2.2.1 Equations de conservation de la masse en système multiphasique.....	18
2.2.2 Modèle d'écoulement des fluides non miscibles.....	21
2.2.3 Modèle de transport avec échanges entre phases et réactions biochimiques.....	22
2.2.4 Bilan de quantité de mouvement : lois de Darcy généralisées.....	22
2.2.5 Transferts de masse entre phases.....	25
2.2.6 Réactions biochimiques.....	34
3 ASPECTS NUMÉRIQUES GÉNÉRIQUES	40
3.1 Aperçu sur les schémas numériques.....	40
3.2 Quelques éléments sur l'évolution des méthodes numériques.....	41
3.3 Linéarisation des équations aux dérivées partielles.....	43
4 DÉMARCHE PROPOSÉE POUR SÉLECTIONNER UN OUTIL DE CALCUL	44
4.1 Etape 1 : fonctionnalités du modèle physique.....	45
4.1.1 Fonctionnalités « écoulement des phases ».....	45
4.1.2 Fonctionnalités « transport des composés organo-chlorés aliphatiques »	45
4.2 Etape 2 : choix du modèle physique.....	46
4.3 Etape 3 : exemples d'outils de calcul disponibles.....	53
4.4 Données nécessaires.....	55
5 LES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAVAIL DE MODÉLISATION	57
5.1 Schématisation du problème.....	57
5.1.1 Géométrie du domaine.....	57
5.1.2 Mécanismes mis en jeu.....	58
5.1.3 Conditions aux limites et initiales.....	58
5.2 Construction du « modèle numérique ».....	59
5.2.1 Maillage.....	59
5.2.2 Paramètres physiques	59
5.2.3 Paramètres numériques.....	59

5.3	Mise en œuvre du modèle	61
5.3.1	Stratégie de calage	61
5.3.2	Etude de sensibilité.....	61
5.3.3	Simulations prévisionnelles.....	61
6	RECOMMANDATIONS SUR LES CONDITIONS DE RÉALISATION DES PRESTATIONS DE MODÉLISATION	63
6.1	Objectifs.....	63
6.2	Logigramme « conditions de réalisation d'une prestation de modélisation ».....	64
6.3	Choix des données à acquérir (étape 2).....	67
6.4	Mise à jour de la schématisation (étape 4).....	71
6.5	Travaux de modélisation (étape 5).....	72
6.5.1	Calage.....	72
6.5.2	Etude de sensibilité	73
6.5.3	Simulations prévisionnelles.....	74
6.5.4	Evaluation des incertitudes.....	74
6.6	Contenu du rapport d'étude (étape 6).....	75
7	BIBLIOGRAPHIE	76
8	NOMENCLATURE	81
9	GLOSSAIRE ET ABRÉVIATIONS	83
10	LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	86
	ANNEXE I PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES	90
	ANNEXE II LISTE MINIMALE DES CODES/SOLUTIONS ANALYTIQUES DISPONIBLES	94
	ANNEXE III EXEMPLE D'APPLICATION DES ÉTAPES 4 ET 5 DE LA MÉTHODOLOGIE DE MODÉLISATION	103
	SOMMAIRE DE L'ANNEXE III	104
	ANNEXE IV TECHNIQUES DE RÉOLUTION NUMÉRIQUE	176
	ANNEXE V REMARQUES SUR LA DIFFUSION NUMÉRIQUE ET L'INSTABILITÉ D'UN SCHÉMA NUMÉRIQUE	184
	PRESENTATION DES PARTENAIRES	189
	LES AUTEURS	192

RÉSUMÉ

Dans le contexte des sites et sols pollués par des composés organo-chlorés aliphatiques, la modélisation numérique est un outil permettant de **comprendre** le comportement des polluants dans le milieu souterrain et de **prédire** leur devenir dans l'espace et dans le temps.

Le **choix de l'outil de calcul** (solution analytique ou plus généralement code numérique) et la **mise en œuvre du modèle** sont les deux étapes clés des travaux de modélisation, quel que soit l'objet de l'étude (quantification d'une zone source, estimation des mécanismes d'atténuation naturelle, étude d'impact, évaluation des risques pour la ressource en eau ou la qualité de l'air, dimensionnement d'un procédé de dépollution, ...).

Ainsi, les objectifs du présent guide méthodologique sont doubles :

- ◆ **proposer une aide à la décision pour le choix de l'outil de calcul.** A partir des objectifs définis par le donneur d'ordre, des recommandations sont proposées pour aider le prestataire à sélectionner les mécanismes, les fonctionnalités, les formalismes mathématiques, les schémas numériques et in fine l'outil (ou les outils) de calcul en vue de l'établissement de son offre technique. En corollaire, ce processus d'aide à la décision permettra au donneur d'ordre de juger de la pertinence des choix effectués par le prestataire dans son offre ou son rapport d'étude ;
- ◆ **préciser la démarche à suivre pour qu'une prestation de modélisation réponde aux objectifs fixés** (cahier des charges) par un donneur d'ordre. Cette démarche est motivée par l'absence de référentiel pour la modélisation dans un contexte où les incertitudes et les enjeux sont forts et la traçabilité de la démarche généralement faible. Au vu des incertitudes nombreuses qui interviennent dans la mise en œuvre de la modélisation, il n'apparaît pas possible de définir une « norme » de modélisation garantissant un degré de qualité connu à l'avance. Les recommandations proposées permettront néanmoins d'assurer une « **bonne pratique** » de modélisation, et donc d'offrir des garanties de qualité sur les résultats obtenus.

A partir d'une **présentation détaillée des mécanismes en jeu** (chapitre 2), il est proposé une **typologie de situations à modéliser** incluant chacune une liste de fonctionnalités minimales à prendre en compte ainsi qu'une liste minimale d'outils de calcul disponibles - généralement des logiciels commerciaux ou en accès libre (chapitre 4).

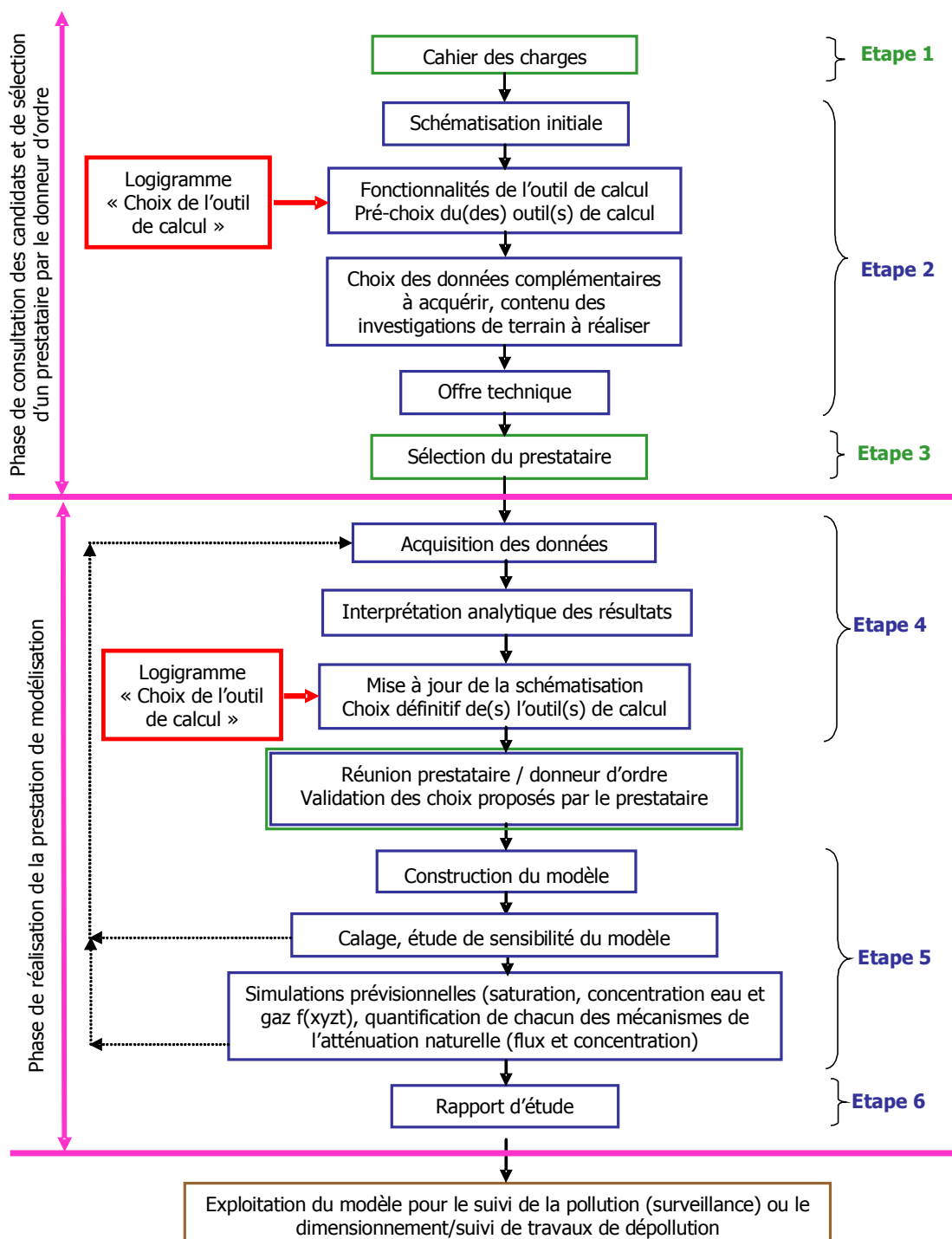
Sur la base de cette typologie de situations, il est proposé un **processus décisionnel** allant des objectifs fixés par le donneur d'ordre jusqu'au rapport d'étude élaboré par le prestataire (chapitre 6).

Ce processus décisionnel, visualisé sous forme de logigramme, comprend 6 étapes principales :

- ◆ **Etape 1 : cahier des charges.** Elaboré par le donneur d'ordre, il comporte uniquement les objectifs de l'étude ;
- ◆ **Etape 2 : schématisation initiale et élaboration de l'offre technique** par les candidats (prestataires consultés). A partir d'une première schématisation, chaque candidat élabore une offre technique argumentée comportant la schématisation initiale, la définition des fonctionnalités de(s) l'outil(s) de calcul et un choix a priori de l'outil (ou des outils) de calcul qui sera(seront) mis en œuvre, le contenu détaillé des données complémentaires à acquérir et une description des éléments de mise en œuvre de la modélisation ;
- ◆ **Etape 3 : choix du prestataire** par le donneur d'ordre ;
- ◆ **Etape 4 : acquisition et interprétation des données, mise à jour de la schématisation et choix définitif de(s) l'outil(s) de calcul.** Il est recommandé à ce stade de prévoir une réunion donneur d'ordre / prestataire de façon à valider les choix définitifs ;
- ◆ **Etape 5 : construction et mise en œuvre du modèle.** Les travaux comprennent trois étapes principales : la construction du modèle, le calage et l'étude de sensibilité, les simulations

prévisionnelles. Outre les recommandations faites au chapitre 6, ces travaux s'appuieront également sur un descriptif succinct des **aspects numériques** (chapitre 3) et des **différentes étapes des travaux de modélisation** (chapitre 5). En fonction des résultats du modèle, le prestataire sera éventuellement conduit à acquérir des données complémentaires ;

- **Etape 6 : rapport d'étude.** Le rapport d'étude comprendra une présentation argumentée de la schématisation, les données acquises, les outils de calcul utilisés ainsi que le contenu détaillé des travaux de modélisation.



Les recommandations relatives aux conditions de réalisation d'une prestation de modélisation concernent particulièrement les points suivants :

- ◆ **l'acquisition des données** : quatre classes de méthodes sont retenues (mesures de terrain, expérimentations en laboratoire, données disponibles dans la littérature, calage par comparaison entre les résultats du modèle et les données de terrain), avec pour chacun des paramètres du modèle une proposition de mode d'acquisition à privilégier ;
- ◆ **la description de la schématisation** : présentation et justification des mécanismes, des équations, et du choix des paramètres physiques et numériques (maillage, techniques de résolution, discrétisation temporelle, ...) ;
- ◆ **le calage du modèle** : procédure mise en œuvre, critères retenus pour comparer les résultats du modèle et les données du site, bilans de masse, estimation de l'incertitude associée au choix des paramètres « calés », conditions du calage ;
- ◆ **l'étude de sensibilité** : sous-produit de la technique de calage, l'étude de sensibilité est à présenter de façon à discuter l'incertitude associée au choix des paramètres. Elle est à mener à la fois sur les paramètres numériques (influence du maillage et des paramètres d'intégration en temps) et sur les paramètres physiques (paramètres clés identifiés lors de la caractérisation de la pollution) ;
- ◆ **les simulations prévisionnelles** : pour chaque scénario, plusieurs jeux de paramètres pourront être utilisés, en fonction des résultats de l'étude de sensibilité. Les résultats présentés comprendront des champs de concentrations, des concentrations en fonction du temps ainsi que les bilans de masse.

Le présent document est destiné d'une part à des prestataires (bureaux d'études, organismes de recherche, ...) et d'autre part à des donneurs d'ordre (industriels, aménageurs, collectivités, institutionnels, ...).

Dans ce contexte, **deux niveaux de lecture sont proposés**. Les chapitres 2 (mécanismes en jeu), 3 (aspects numériques génériques) et 5 (les différentes étapes du travail de modélisation) sont dédiés plus spécifiquement aux prestataires, les chapitres 4 (démarche proposée pour sélectionner un outil de calcul) et 6 (recommandations sur les conditions de réalisation des prestations de modélisation) étant destinés aux deux types de lecteurs.

S'agissant d'un domaine nécessitant des compétences techniques pointues, il apparaît important de souligner que ce guide méthodologique ne peut se substituer à l'expertise du prestataire et du donneur d'ordre, ce dernier pouvant être amené à externaliser les compétences nécessaires à cette expertise.

Ce guide propose un certain nombre de « garde-fous » présentés au chapitre 6 pour la réalisation des travaux de modélisation, dont l'acquisition des données mesurées figure en priorité. Il convient d'insister sur le fait que la fiabilité des réponses apportées par le modèle est largement nourrie par le nombre et la qualité des données

1 INTRODUCTION

1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH

L'ADEME a engagé en 2001 un important programme d'études et de recherches sur le comportement et le devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères. Dénommé **MACAOH** (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), ce programme a été réalisé par un groupement composé d'un bureau d'études, BURGÉAP, et de trois organismes de recherche, l'IFP (Institut Français du Pétrole), l'IMFS/IFARE (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) et l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse). Réalisé sur 5 ans (10/2001-09/2006), il est structuré en quatre thèmes :

- ▲ **Thème 1 - Etat des connaissances** sur le devenir et le comportement des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères ;
- ▲ **Thème 2 - Localisation et caractérisation des zones sources** (zones d'aquifère comprenant de la phase organique mobile et/ou immobile). Ce thème est décliné sous forme d'expérimentations en colonne de laboratoire, de travaux sur le bassin expérimental SCERES¹ et sur deux sites industriels² (alluvions sablo-graveleuses et alluvions limono-argileuses). Différentes méthodologies ont été mises en œuvre : échantillonnage de sols multi-niveaux, échantillonnage d'eau multi-niveaux, utilisation de traceurs à solubilité partagée phase organique/eau ;
- ▲ **Thème 3 - Atténuation naturelle** : mise en évidence et quantification des différents mécanismes d'atténuation des zones sources et des panaches (composés dissous et composés gazeux), avec un accent particulier porté sur les mécanismes de biodégradation. Comme pour le thème 2, des expérimentations ont été menées aux 3 échelles, avec estimation des mécanismes de transfert entre phases (dissolution, volatilisation, sorption), des mécanismes de biodégradation (évaluation des protocoles existants, microcosmes, identification de bactéries par PCR (Polymerase Chain Reaction)) et une approche par bilan de masse ;
- ▲ **Thème 4 - Modélisation** : prédiction du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques à l'aide d'outils de calcul. Les travaux comprennent une analyse critique des différentes approches et outils de calcul (pour l'essentiel des codes numériques mais également quelques solutions analytiques), l'élaboration d'une typologie des situations à modéliser avec définition des fonctionnalités et des données nécessaires, des tests de performance des outils de calcul dans le cadre d'un programme d'inter-comparaison associant les partenaires de MACAOH et 8 équipes de modélisateurs provenant d'organismes publics et privés.

Les objectifs visés étaient, d'une part, de contribuer à combler les lacunes en matière de compréhension et de connaissances appliquées et, d'autre part, d'élaborer trois guides méthodologiques relatifs aux thèmes « Caractérisation d'une zone source », « Atténuation naturelle » et « Modélisation ».

1.2 Contexte

Depuis les années 1950, suite à une industrialisation croissante, les cas de pollution de sites par des composés organo-halogénés se sont multipliés en Europe et en Amérique du Nord. Parmi ces composés, la famille la plus souvent rencontrée est celle des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chlorométhanés, les chloroéthanés et les chloroéthènes. Les composés organo-chlorés aliphatiques sont très largement utilisés comme solvants dans l'industrie chimique et mécanique

¹ Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols, situé à l'IFARE à Strasbourg (bassin enterré et instrumenté de dimensions 25 m x 12 m x 3 m reconstituant un aquifère alluvial).

² Un « site industriel » est défini comme un lieu de stockage et/ou de manipulation de composés organo-chlorés. Si les sites industriels, au sens strict du terme, sont les premiers concernés, d'autres utilisateurs tels que les activités de services (blanchisseries, ...), sont également concernés.

(nettoyage à sec des vêtements, dégraissage de pièces métalliques, extraction des huiles et des graisses, fabrication de peintures, de vernis, de colles, etc.). Parmi les autres familles, les aromatiques chlorés, les polychlorobiphényles et les chlorophénols sont à citer plus particulièrement, mais elles représentent des proportions sensiblement moindres que les organo-chlorés aliphatiques en terme d'occurrence d'aquifères pollués. En conséquence, **seule la famille des organo-chlorés aliphatiques a été étudiée dans le cadre du programme MACAOH**. Dans la suite du guide méthodologique, le terme **organo-chloré** sera utilisé pour désigner les composés organo-chlorés aliphatiques.

Les composés organo-chlorés aliphatiques correspondent à des **liquides non miscibles dans l'eau et plus denses que l'eau** (à l'exception notable du chlorure de vinyle, du chlorométhane et du chloroéthane). De ce fait, lors d'un déversement d'organo-chlorés sur le sol, les mécanismes de propagation peuvent être décrits en deux processus distincts et successifs (Figure 1) :

- **un déplacement multiphasique dans le milieu souterrain** (triphasique dans la zone non saturée et diphasique dans la zone saturée). Le milieu souterrain est un milieu poreux³ dans lequel les phénomènes capillaires jouent un rôle prépondérant. Lors d'un écoulement multiphasique dans un milieu poreux, la **phase organique** (phase liquide non aqueuse constituée par un ou plusieurs composés organo-chlorés aliphatiques) se déplace par gravité dans le sol laissant derrière elle une zone à **saturation résiduelle** (absence de mobilité de la phase organique). L'écoulement s'arrêtera si le volume de polluant est insuffisant pour maintenir une saturation supérieure à la saturation résiduelle. Cela conduit au sein du milieu poreux à une **zone source**⁴ (dénommée également corps d'imprégnation) de dimension limitée par rapport aux dimensions caractéristiques de l'aquifère. Elle comprend des lentilles fortement dispersées (du fait de la **faible viscosité** des organo-chlorés) de faible dimension et éventuellement des lentilles de plus grande dimension à l'interface entre des niveaux présentant des contrastes élevés de perméabilité (Figure 1).

Etant donné que la densité des organo-chlorés est généralement supérieure à 1, une phase organique a comme spécificité de s'écouler gravitairement sous le niveau de la nappe, d'où la terminologie anglaise de DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) utilisée couramment pour différencier cette classe de composés de celles des LNAPL⁵ (Light Non Aqueous Phase Liquid) ;

- **le développement d'un panache de composés dissous dans l'eau de nappe** par solubilisation du (ou des) composés présent(s) dans la zone source et **le développement d'un panache de composés gazeux dans l'air de la zone non saturée** par volatilisation du (ou des) polluant(s) présent(s) dans la zone source et/ou présent(s) dans l'eau de nappe. Du fait de la lenteur des transferts par dissolution et volatilisation, la disparition de la zone source est un mécanisme très long (plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années) en regard du déplacement multiphasique (quelques jours à quelques semaines dans un milieu sableux).

Le panache de composés dissous, en général d'extension largement plus grande que la dimension caractéristique de la zone source, se développe dans la nappe essentiellement par convection. Le niveau de concentration dans le panache est déterminé par les propriétés hydrodispersives de l'aquifère, les propriétés physico-chimiques des phases et composés considérés, les hétérogénéités de la répartition du polluant et du milieu poreux, mais également par des aspects dynamiques : cinétiques de dissolution, de volatilisation, de sorption et éventuellement réactions chimiques et biochimiques. Les différents mécanismes en jeu conduisent à une atténuation naturelle des concentrations dans la nappe.

Le panache de composés gazeux se développe principalement à la verticale de la zone source et est essentiellement contrôlé par la diffusion. On observe néanmoins un transfert progressif par volatilisation des composés dissous (transportés par la nappe) vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère et inversement (en particulier par lessivage des gaz par la pluie).

³ Le programme MACAOH est dédié uniquement aux milieux poreux.

⁴ Une zone source comprend de la phase organique immobile et éventuellement de la phase organique mobile

⁵ Les 2 termes LNAPL et DNAPL sont inclus dans le terme plus général de NAPL (Non Aqueous Phase Liquid)

Les principales propriétés physico-chimiques des organo-chlorés aliphatiques sont présentées de façon synthétique dans le Tableau 1 et de façon détaillée en Annexe I.

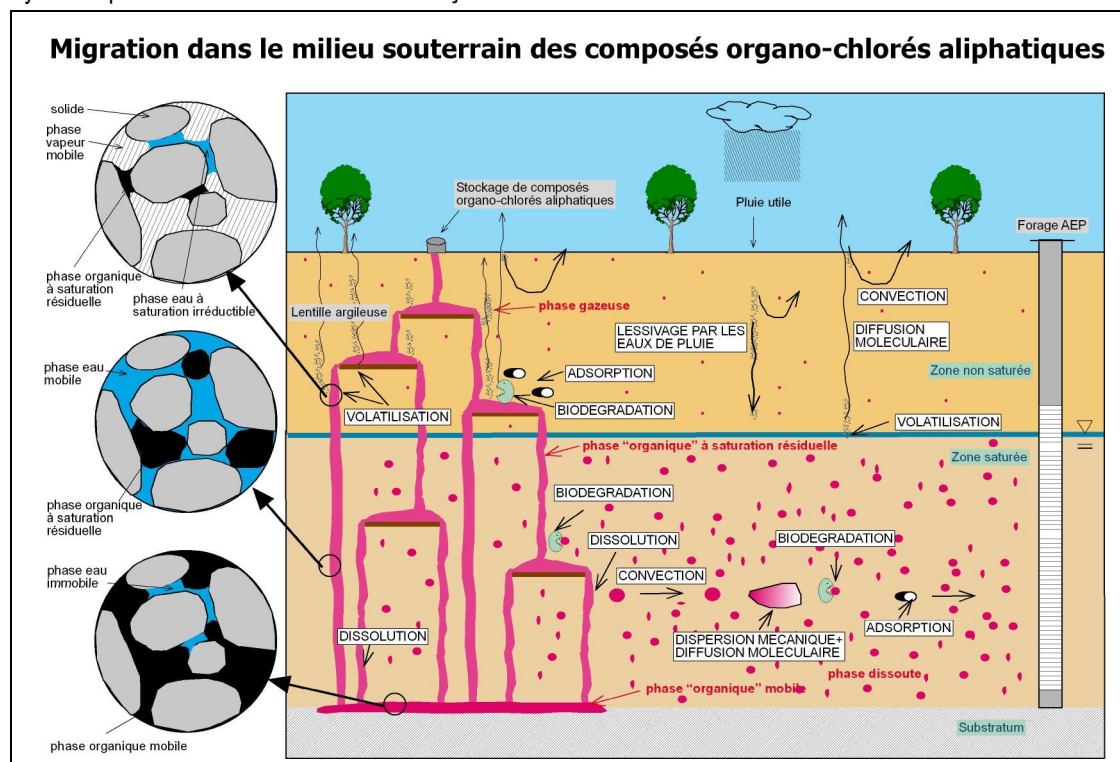


FIGURE 1 - MÉCANISMES EN JEU DANS LE DEVENIR D'UNE POLLUTION DE TYPE ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LE MILIEU SOUTERRAIN

Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques (chlorométhane, chloroéthane, chloroéthène)

- Densité (à l'état liquide) : plus dense que l'eau (entre 1,1 et 1,6), à l'exception des CV, CM et CA (environ 0,9)
- Viscosité dynamique : plus faible que celle de l'eau (entre 0,18 et 0,97 cP à T=20°C), hormis le 112-TCA (1,69 cP), le 1122-PCA (1,77 cP) et le PeCA (2,45 cP)
- Température d'ébullition : 3 composés sont à l'état gazeux à température ambiante (-24°C pour le CM, -14°C pour le CV, 12°C pour le CA). Les autres composés sont à l'état liquide à température ambiante tout en présentant un caractère volatil marqué (35°C < T_e < 162°C)
- Solubilité (dans l'eau) : les valeurs sont élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec 2 ordres de grandeur entre le composé le moins soluble (PCE, 150 mg/L) et le plus soluble (DCM, 19 400 mg/L). La plupart des valeurs sont comprises entre 1 000 et 5 000 mg/L (T=25°C)
- Pression de vapeur saturante : les valeurs sont également élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau avec 3 ordres de grandeur entre le composé le moins volatil (PeCA, 0,47 KPa) et le plus volatil (CM, 574 KPa, T=25°C)
- Constante de Henry : les valeurs sont comparables à celles des hydrocarbures monoaromatiques, mais avec une plus forte variabilité : 2 ordres de grandeur entre le composé ayant le plus d'affinité pour l'eau (1122-PCA, 0,04 KPa.m³/mol) et celui qui en a le moins (CT, 2,97 KPa.m³/mol, T=25°C)
- Coefficient de partage carbone organique / eau : les valeurs sont globalement plus faibles que celles d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec des valeurs généralement comprises entre 1,3 et 2,0 (Log K_{oc}). Ces valeurs indiquent une faible capacité des organo-chlorés à s'adsorber sur la matrice solide.

TABLEAU 1 - PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES

Les composés organo-chlorés aliphatiques présents dans les aquifères ont longtemps été négligés malgré leur toxicité, et leur prise en compte quantitative dans les décrets concernant la qualité des eaux et de l'air est relativement récente. La prévision du comportement des organo-chlorés dans les aquifères se heurte à une triple difficulté :

- ◆ **la caractérisation de la zone source**, laquelle comprend formellement la localisation du corps d'imprégnation, l'estimation du volume de phase organique et la détermination de la composition de cette phase organique. Compte tenu de la répartition fortement dispersée de la phase organique, l'évaluation du volume de la zone source et de sa localisation spatiale sont des questions auxquelles il est particulièrement difficile de répondre. La littérature est peu prolifique sur ce sujet, à la fois sur les outils métrologiques et les méthodologies disponibles ;
- ◆ **l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle**. Des interrogations fortes subsistent quant à la quantification des mécanismes d'échanges entre phases (aspects cinétiques, prise en compte des hétérogénéités) et de la biodégradation (dégradation séquentielle fonction des conditions redox, rôle des facteurs limitants et des autres composés organiques, outils disponibles pour estimer les cinétiques dans un milieu naturel) ;
- ◆ **la modélisation**. Les approches quantitatives et prospectives (évolution des concentrations dans l'espace et dans le temps) exigées par les diagnostics de pollution s'appuient généralement sur la modélisation. Cette démarche nécessite dans certains cas des modélisations plus complexes que les modélisations hydrogéologiques classiques (généralement monophasiques) pratiquées en routine par les bureaux d'études. Ainsi, une clarification des mécanismes en jeu et des fonctionnalités minimales associées en fonction des typologies de problèmes est nécessaire. Des questions récurrentes demeurent posées quant aux données nécessaires au modèle et à leur mode d'acquisition (terrain, laboratoire, ...). Par ailleurs, l'adéquation de l'outil de calcul à une problématique donnée constitue l'une des questions majeures du donneur d'ordre qui n'a généralement ni la culture technique spécifique, ni un argumentaire suffisant dans l'offre du prestataire, pour juger de la validité et de la pertinence de l'outil de calcul proposé. Enfin, face à l'absence de guides de bonnes pratiques et au déficit de traçabilité des travaux effectués, la rédaction d'un guide méthodologique s'avère nécessaire, à la fois pour les donneurs d'ordre mais également pour les prestataires.

1.3 Contenu du guide méthodologique

Fort de ces interrogations et des résultats des travaux menés dans le cadre de MACAOH, ce guide méthodologique, dédié à la modélisation, a été élaboré pour deux types d'utilisateurs : prestataires (bureaux d'études, organismes de recherche, ...) et donneurs d'ordre (industriels, aménageurs, collectivités, institutionnels, ...).

Les objectifs de ce guide méthodologique sont doubles :

- ◆ **proposer une aide à la décision pour le choix d'un outil de calcul**. A partir des objectifs définis par le donneur d'ordre, comment aider un prestataire à sélectionner les mécanismes, les fonctionnalités, les formalismes mathématiques, les schémas numériques et in fine l'outil (ou les outils) de calcul retenu(s) pour son offre ? En corollaire, comment un donneur d'ordre peut-il juger de la pertinence des choix effectués par un prestataire dans une offre ou un rapport d'étude ?
- ◆ **préciser la démarche à suivre pour qu'une prestation de modélisation réponde aux objectifs fixés** (cahier des charges) par un donneur d'ordre. Cette démarche est motivée par l'absence de référentiel pour la modélisation dans un contexte où les incertitudes et les enjeux sont forts et la traçabilité de la démarche généralement faible.

Hormis l'absence de référentiel, il convient d'insister sur les difficultés d'une telle démarche :

- ◆ une grande complexité et une compréhension encore partielle des processus à modéliser, en particulier biochimiques,
- ◆ la prise en compte des hétérogénéités spatiales, qu'elles concernent les propriétés du milieu poreux ou le polluant,

- ◆ une estimation délicate des paramètres nécessaires aux modèles, en particulier ceux ayant trait aux effets cinétiques (transferts entre phases et réactions biochimiques),
- ◆ un déficit d'outils de calcul opérationnels pour modéliser certaines situations.

Les aspects méthodologiques pour l'acquisition des données relatives à la caractérisation des zones sources et des panaches nécessaires à la modélisation sont présentés dans deux guides méthodologiques associés au présent document, l'un concernant la caractérisation d'une zone source, l'autre l'évaluation de l'atténuation naturelle des organo-chlorés aliphatiques.

Le guide méthodologique « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères » est présenté selon l'articulation suivante :

- ◆ mécanismes physiques, chimiques et biologiques en jeu dans le devenir des organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain (zone source, panaches de composés dissous et gazeux),
- ◆ aspects numériques de la modélisation,
- ◆ logigramme d'aide à la décision pour le choix d'un outil de calcul associant une typologie des problématiques à modéliser, les fonctionnalités minimales, les données nécessaires et des exemples d'outils de calcul,
- ◆ descriptif type des différentes étapes des travaux de modélisation (schématisation, construction, calage et étude de sensibilité, simulations prévisionnelles),
- ◆ recommandations aux donneurs d'ordre et prestataires pour la réalisation des prestations de modélisation
- ◆ exemple d'application de la méthodologie de modélisation sur un site industriel (annexe III).

2 MÉCANISMES EN JEU

Les phases en présence dans le transport des composés organo-chlorés dans les aquifères sont les suivantes : solide, gaz, eau et la phase organique (constituée par un ou plusieurs composés organo-chlorés). Le processus de pollution d'un aquifère se décompose en une étape de déplacement multiphasique qui est à l'origine de la zone source, suivie⁶ d'une étape de transport des composés dissous dans l'eau et dans la phase gazeuse.

Dans ce chapitre, il est présenté de façon détaillée les mécanismes en jeu dans le processus de pollution de l'aquifère ainsi que le formalisme mathématique classiquement utilisé. La présentation qui est faite correspond à des milieux poreux. Les milieux consolidés/fracturés posent, par leur côté hétérogène et multi-échelle accentué, de nombreux problèmes de modélisation qui sont encore du domaine de la R&D. Ils ne sont pas traités dans ce guide.

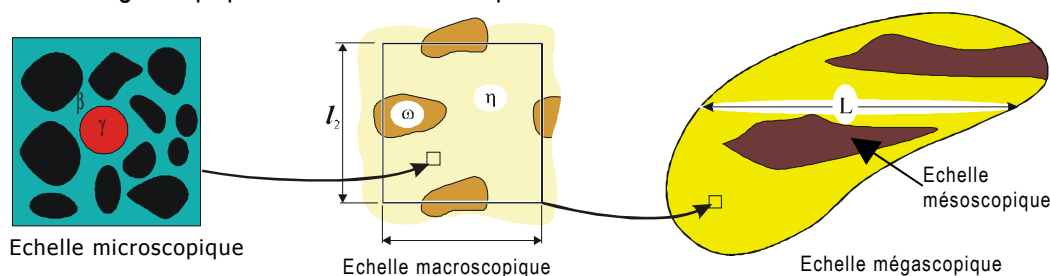
2.1 Mécanismes de transport et effets d'échelle

Avant d'aborder à proprement parler les différents mécanismes en jeu, il convient de rappeler qu'une problématique récurrente dans le transport en milieux poreux concerne l'aspect multi-échelle [23, 25] qui conditionne les modèles adoptés dans ce guide.

2.1.1 Echelles d'observation et de modélisation

Bien que de nombreuses échelles, parfois imbriquées, peuvent être considérées, quatre échelles fondamentales sont distinguées comme cela est schématisé sur la Figure 2 :

- échelle microscopique ou échelle du pore,
- échelle macroscopique ou de Darcy, généralement quelques dimensions caractéristiques du pore,
- échelle mésoscopique ou échelle des hétérogénéités macroscopiques du milieu poreux, qui correspondent à des variations de faciès,
- échelle mégascopique ou échelle de l'aquifère.



Echelle microscopique : β =phase eau, γ =phase organique, en noir=les grains solides

Echelle macroscopique : le milieu poreux η comprend plusieurs hétérogénéités ω .

L_2 = dimension caractéristique de l'échelle macroscopique

Echelle mégascopique (de longueur L) : le milieu comprend ici 2 hétérogénéités de taille mésoscopique

FIGURE 2 - EXEMPLE D'UN SYSTÈME MULTI-ÉCHELLE

La description physique aux deux premières échelles a fait l'objet de nombreux travaux. Bien que certains problèmes restent mal connus, des modèles considérés comme acceptables en regard des précisions demandées sont disponibles. La prise en compte de l'effet des hétérogénéités, lorsque

⁶ Les mécanismes d'échange entre phases commencent bien entendu dès l'infiltration dans le milieu poreux de la phase organique.

l'échelle de description dans le modèle utilisé est trop grande (par exemple maille d'un modèle numérique trop grande par rapport aux hétérogénéités), pose de nombreux problèmes souvent non résolus. **Nous nous focaliserons ici sur la présentation de la modélisation macroscopique classique telle qu'elle est prise en compte dans la totalité des modèles existants.** Ces modèles seront décrits à partir des mécanismes de transport mis en jeu. Cependant leur application à des systèmes réels très hétérogènes peut être problématique lorsque la dimension des mailles est trop grande. Certaines indications seront données incidemment sur cet aspect important de la modélisation.

Dans un milieu poreux, les équations de la mécanique des milieux continus permettent de décrire les processus de transport au sein des pores. Pour un grand nombre de pores, la description détaillée microscopique des processus devient en général impossible en pratique. Il est donc nécessaire de passer d'une description microscopique à l'échelle du pore vers une description macroscopique à l'échelle d'un certain volume de milieu poreux englobant un grand nombre de pores.

2.1.2 Description microscopique

La description microscopique s'intéresse au comportement d'un grand nombre de molécules des phases en présence (par exemple phase organique et phase eau pour la Figure 2). Les équations décrivant leur transport sont celles de la mécanique des milieux continus. L'écoulement d'une phase est ainsi décrit par les équations suivantes :

- ◆ les équations de bilan de masse pour tous les composés présents dans la phase considérée. Ces équations peuvent faire apparaître, outre les termes d'accumulation, convection et diffusion, des termes de réactions chimiques dites homogènes car elles se déroulent au sein même de cette phase,
- ◆ l'équation de Navier-Stokes, décrivant le bilan de quantité de mouvement,
- ◆ éventuellement l'équation de l'énergie s'il existe des gradients de température dans le système,
- ◆ les conditions aux limites sur les interfaces avec les autres phases : par exemple vitesse nulle du fluide sur les interfaces fluide/solide, saut de pression à l'interface entre deux fluides à cause des effets de tension interfaciale, équilibre thermodynamique,... Parmi ces conditions aux interfaces, les bilans de masse vont faire apparaître éventuellement des échanges entre phases (dissolution ,...) ou des réactions chimiques sur ces surfaces, dites réactions chimiques hétérogènes.

2.1.3 Description macroscopique

La résolution directe des équations microscopiques sur des volumes contenant un petit nombre de pores est le plus souvent possible et intéressante pour des raisons de recherche fondamentale (par exemple justification des modèles macroscopiques). Cependant, il est en général impossible de résoudre ces équations microscopiques sur des volumes de grandes dimensions. En pratique, il est recherché une description macroscopique représentant le comportement effectif du milieu poreux pour un **volume élémentaire représentatif (VER)** contenant de nombreux pores. Il n'est pas dans l'objectif de ce document de faire une introduction exhaustive à la physique des milieux poreux. De nombreuses techniques ont été utilisées pour passer de l'échelle du pore à l'échelle du VER : par exemple, l'intégration sur le VER (appelée prise de moyenne) des équations de conservation microscopiques permet d'obtenir des équations macroscopiques valables pour des variables moyennes dites variables macroscopiques [7, 91]. Ainsi, au bilan de masse d'un composé, sera associée une équation, appelée équation de « dispersion », permettant de calculer une concentration macroscopique obtenue par moyenne sur le VER.

Dans le cas d'un milieu poreux homogène, la taille du VER peut être caractérisée par une sphère dont le diamètre est environ 30 fois le diamètre moyen de grain [7]. Les problèmes associés au **changement**

d'échelle allant de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique ne seront pas traités dans le présent guide. Cependant, si de nombreux modèles macroscopiques ont été justifiés théoriquement, certains ont été introduits de manière heuristique et ne semblent pas disposer de justifications très solides d'un point de vue du changement d'échelle évoqué ci-dessus. Ainsi, les équations de Darcy généralisées qui seront évoquées plus loin pour décrire de manière macroscopique les bilans de quantité de mouvement pour des systèmes multiphasiques font aujourd'hui encore l'objet de nombreuses discussions et polémiques [41].

A l'échelle macroscopique, la description de l'écoulement des phases en présence introduit des équations nouvelles qui sont la transposition des équations microscopiques de bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Par exemple, l'équation de Darcy correspond au bilan de quantité de mouvement à l'échelle macroscopique. Dans ces équations macroscopiques apparaissent des **propriétés effectives**, comme la perméabilité dans la loi de Darcy, les perméabilités relatives et pression capillaire dans le cas multiphasique, etc. Les propriétés effectives peuvent être en théorie déduites des propriétés microscopiques en utilisant les techniques de changement d'échelle. Le plus souvent, elles sont estimées à partir de mesures effectuées à l'échelle macroscopique. Le problème de l'estimation de ces propriétés n'est pas simple, à cause des hétérogénéités du milieu. Le problème de la construction d'un champ hétérogène décrivant de manière plausible le système hétérogène considéré (krigeage, méthode inverse, etc...) ne sera pas abordé ici. La littérature sur ce dernier sujet est abondante pour les propriétés hydrogéologiques classiques mais il n'en est pas de même pour les propriétés associées au cas des composés organo-chlorés.

2.1.4 Descriptions mésoscopique et mégascopique

Les propriétés macroscopiques sont rarement les mêmes en tout point de l'aquifère. Les milieux naturels sont en effet en général hétérogènes. Il est parfois possible de prendre en compte directement l'effet de ces hétérogénéités en résolvant les équations macroscopiques avec des maillages de dimension inférieure à la dimension caractéristique des hétérogénéités. Si cela n'est pas possible, la situation est similaire à celle déjà rencontrée pour le passage microscopique/macroscopique : il faut mettre en place une description valable à l'échelle mésoscopique ou mégascopique (souvent déterminée par la taille des maillages utilisés dans les modèles numériques). Ce nouveau changement d'échelle pose de nombreux problèmes qui sont loin d'être tous résolus pour les applications envisagées.

2.1.5 Conclusion

De cette discussion il ressort que les **modèles de transport en milieu poreux sont relatifs à une échelle de description**. Par la suite, seuls les mécanismes et modèles mathématiques couramment admis à ce jour pour décrire, à l'échelle macroscopique, le transport des composés dans un système multiphasique poreux seront décrits.

2.2 Les mécanismes et leurs formulations mathématiques

L'exposé des approches de calcul se focalisera sur la mise en équation des mécanismes de transport et, en particulier, sur l'analyse des formulations mathématiques des transferts de masse entre phases. A partir de ce paragraphe, les variables considérées sont des variables macroscopiques.

2.2.1 Equations de conservation de la masse en système multiphasique

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (VER) de milieu poreux, le transport de polluant en système multiphasique est généralement décrit par l'équation suivante de conservation de masse pour le composé β présent dans la phase α [1, 62] :

variation temporelle de la masse de composé β dans la phase α au sein du VER	transport de masse par convection	flux dispersif du composé β dans la phase α dû à la diffusion moléculaire et à la dispersion mécanique
--	--------------------------------------	--

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \omega_{\alpha\beta}] + \text{div} [\rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \omega_{\alpha\beta} \vec{U}_{\alpha}] - \text{div} [\rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \overline{\overline{D_{\alpha\beta}}} \cdot \overline{\overline{\text{grad} \omega_{\alpha\beta}}}] + Q_{\alpha\beta} + I_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta} = 0 \quad (1)$$

$\omega_{\alpha\beta}$ fraction massique du composé β dans la phase α [-]

ε_{α} fraction volumique occupée par la phase α [-]

ρ_{α} masse volumique de la phase α [ML⁻³]

$\vec{U}_{\alpha}$ vitesse interstitielle (vitesse moyenne de pore) de la phase α [LT⁻¹]

$Q_{\alpha\beta}$ terme puits/ source du composé β dans la phase α [ML⁻³T⁻¹]

$I_{\alpha\beta}$ terme de transfert de masse interphase du composé β dans la phase α [ML⁻³T⁻¹]

$R_{\alpha\beta}$ terme de réaction biochimique du composé β dans la phase α [ML⁻³T⁻¹]

$\overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}$ tenseur de dispersion [L²T⁻¹] ([7])

Le terme « composé » symbolise une espèce chimique : composé organo-chloré aliphatique, métabolite, accepteur d'électrons inorganique, ... Le nombre de composés peut être très élevé, en fonction des scénarios réactionnels à simuler.

Dans l'équation (1)), α symbolise d'une façon générale toute phase présente dans le VER du milieu poreux. La plupart des modèles conceptuels désignent 4 phases : l'eau (w pour « water »), la phase organique (o pour « oil »), le gaz (g pour « gas »), le solide (s pour « solid »). Mais il peut être nécessaire de rajouter des phases supplémentaires (par exemple des biofilms pour prendre en compte la présence de bactéries développant une phase à part entière). Par la suite, le milieu poreux sera considéré comme rigide. Il reste donc **trois phases fluides potentiellement mobiles dans le VER** (eau, phase organique, gaz), la phase solide n'intervenant que pour le terme de transfert de masse interphase (adsorption).

La vitesse interstitielle U_{α} est définie par :

$$\vec{U}_{\alpha} = \vec{V}_{\alpha} / \varepsilon_{\alpha} \quad (2)$$

et la fraction volumique ε_{α} est en général substituée par :

$$\varepsilon_{\alpha} = \phi S_{\alpha} \quad (3)$$

ϕ porosité totale du milieu poreux [-]

S_α saturation de la phase α [-]

$\vec{V}_\alpha$ vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT⁻¹]

Remarques sur le tenseur de dispersion

Le tenseur de dispersion dépend de la structure des écoulements, de la saturation et de la géométrie du milieu poreux. Ces mécanismes sont relativement bien connus dans le cas d'un écoulement monophasique, décrit par une saturation égale à 1 [7]. Il n'en est pas de même pour le cas multiphasique [75]. Il n'est donc pas aisé de donner une expression valable pour ce dernier cas. En l'absence de données disponibles, l'approximation suivante [7] qui consiste à prendre le résultat monophasique pour un milieu poreux isotrope, avec une approximation supplémentaire faisant intervenir la notion de dispersivité, est adoptée :

$$\left(\overline{\overline{D}}_{\alpha\beta} \right)_{ij} = \delta_{ij} \frac{D_0^{\alpha\beta}}{\tau_\alpha} + \alpha_T |U_\alpha| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{U_{\alpha i} U_{\alpha j}}{|U_\alpha|} \quad (4)$$

α_L dispersivité longitudinale [L]

α_T dispersivité transversale [L]

$U_{\alpha i}$ composante dans la direction i de la vitesse interstitielle dans la phase α [LT⁻¹]

$U_{\alpha j}$ composante dans la direction j de la vitesse interstitielle dans la phase α [LT⁻¹]

δ_{ij} symbole de Kronecker [0 ou 1]

$D_0^{\alpha\beta}$ coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α [L²T⁻¹]

τ_α facteur de tortuosité (ou tortuosité) pour la phase α [-]

Pour certains milieux, il est nécessaire d'introduire un tenseur de diffusion effective pour tenir compte des effets d'anisotropie.

Le problème de la dispersion dans les milieux naturels est complexe. De nombreuses observations montrent que l'équation de dispersion n'est parfois qu'une approximation grossière, son identification en un point n'est pas du tout intrinsèque mais dépend des conditions initiales du problème, des conditions aux limites et de l'historique du transport à travers le milieu (effets appelés « non-locaux »). Ces effets conduisent à une dispersion dite « anormale », qui ne peut en fait être représentée par l'équation de dispersion introduite ci-dessus [24, 49].

Dans la pratique, lors de l'identification d'une dispersivité en un point à travers une courbe d'élution, des évolutions de concentration non-fickiennes (c'est-à-dire qui n'obéissent pas à l'équation de dispersion) sont observées et la dispersivité alors identifiée dépend de la distance parcourue par rapport à la source [34, 60, 71]. Cet effet est illustré sur la Figure 3 qui représente la dispersivité apparente dans une série de nappes en fonction de la distance d'observation par rapport à la source.

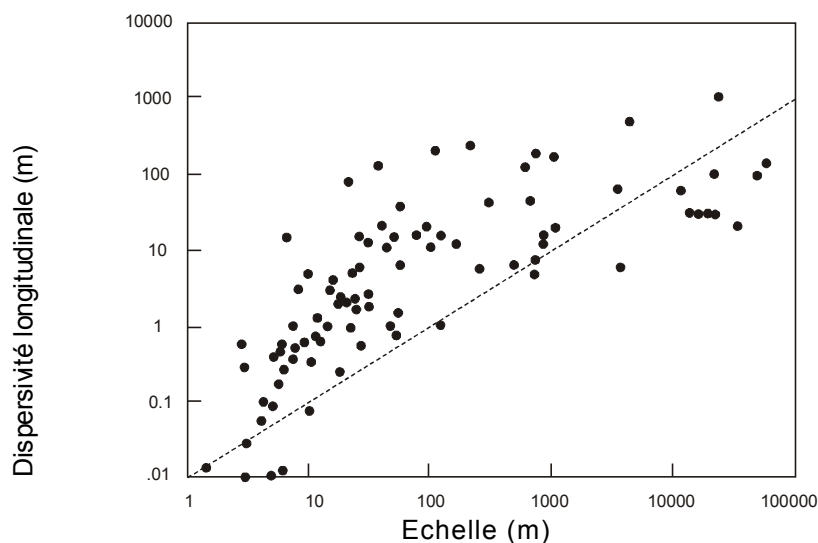


FIGURE 3 - INFLUENCE DE L'ÉCHELLE D'OBSERVATION SUR LA DISPERSIVITÉ APPARENTE (SOURCE : GELHAR ET AXNESS [34])

Pour des modélisations simplifiées, pour lesquelles le milieu est souvent supposé homogène dans le modèle, **les dispersivités doivent prendre en compte l'effet de distance parcourue**. Deux options sont possibles pour modéliser convenablement de tels phénomènes :

- une prise en compte des hétérogénéités à une échelle beaucoup plus petite que la distance entre la source et le point d'observation, avec les difficultés numériques et de caractérisation inhérentes,
- l'utilisation de modèles de dispersion plus sophistiqués, non-locaux (c'est à dire pour lesquels les propriétés effectives ne dépendent pas seulement de la position du point d'observation mais aussi de l'historique spatio-temporel). Cependant, ces modèles restent encore principalement du domaine de la R&D.

Systèmes à double-milieux

Une classe particulière de milieux est celle des systèmes à double-milieux, par exemple un sable avec des intercalations argilo-sableuses, pour lesquels des modélisations à deux équations, régions mobiles/régions immobiles [20, 42, 86] ou modèles mobile/mobile [5, 36, 42, 57, 83], permettent de prendre en compte assez simplement des effets de dispersion anormale. Bien que ce domaine de recherche soit encore très ouvert, notamment en ce qui concerne les modèles à double-milieux dans les cas multiphasiques, ces modèles ont été introduits récemment dans des codes numériques hydrogéologiques (par exemple MOC3D ou PolluSIM).

Dans le cas d'un modèle à double porosité, il est appliqué un principe de conservation de la masse dans la « région mobile » (associée aux mécanismes de convection et diffusion) et un principe de conservation de la masse dans la « région immobile » (associée au mécanisme de diffusion), avec un terme d'échange entre les deux régions.

Par exemple, un modèle simplifié 1D peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \phi_{mob} \phi_{mob} \frac{\partial C_{mob}}{\partial t} + V_{mob} \frac{\partial C_{mob}}{\partial x} &= \phi_{mob} \phi_{mob} D_{mob} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial x^2} - \lambda (C_{mob} - C_{immo}) \\ (1 - \phi_{mob}) \phi_{immo} \frac{\partial C_{immo}}{\partial t} &= -\lambda (C_{immo} - C_{mob}) \end{aligned} \quad (5)$$

ϕ_{mob}	fraction du volume de milieu poreux considéré correspondant à la zone mobile [-]
ϕ_{mob}	porosité associée à la zone mobile [-]
C_{mob}	concentration moyenne dans la zone mobile [ML ⁻³]
V_{mob}	vitesse de filtration associée à la zone mobile [LT ⁻¹]
D_{mob}	coefficient de dispersion effectif associé à la zone mobile [L ² T ⁻¹]
λ	coefficient d'échange entre région mobile et région immobile [T ⁻¹]
C_{immo}	concentration moyenne dans la zone immobile [ML ⁻³]
ϕ_{immo}	porosité associée à la zone immobile [-]

Un tel modèle peut être utile dans différentes configurations, par exemple :

- lorsque la totalité de la porosité n'est pas accessible à l'écoulement (porosité cinématique) et que des zones stagnantes existent (pores cul-de-sac, ...) à l'échelle du pore. Dans ce cas, la porosité totale est $\phi_{mob} \phi_{mob} + (1 - \phi_{mob}) \phi_{immo}$ et la porosité accessible à l'écoulement convectif est $\phi_{mob} \phi_{mob}$,
- lorsque le milieu géologique est un système à « double-milieux » par exemple du sable avec des intercalations argilo-sableuses ou des milieux poreux fracturés.

Bilan sur les fractions massiques et les saturations

En vertu de la définition de la fraction massique d'un composé, $\omega_{\alpha\beta}$, et du degré de saturation, S_α , l'équation (1)) est soumise aux contraintes suivantes :

$$\sum_{\beta} \omega_{\alpha\beta} = 1 \qquad \sum_{\alpha} S_{\alpha} = 1 \qquad (6)$$

En partant de l'équation (1)) une équation de bilan de masse est obtenue soit pour une phase α en sommant sur tous les composés présents dans cette phase (équation (7)), soit pour un composé β en sommant sur toutes les phases (équation (8)).

2.2.2 Modèle d'écoulement des fluides non miscibles

Les équations générales de l'écoulement simultané de plusieurs fluides non miscibles dans un milieu poreux sont obtenues à partir de l'équation (1)) en sommant sur tous les composés présents dans une phase α . Sachant que la somme des termes de dispersion s'annule parce qu'ils décrivent le mouvement relatif des composés au sein d'une phase et en définissant $Q_\alpha \equiv \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta}$, $I_\alpha \equiv \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}$, et

$R_\alpha \equiv \sum_{\beta} R_{\alpha\beta}$ l'équation (1)) permet d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_\alpha S_\alpha) + \text{div}(\rho_\alpha \vec{V}_\alpha) + Q_\alpha + I_\alpha + R_\alpha = 0 \qquad (7)$$

ϕ porosité totale du milieu poreux [-]

ρ_α masse volumique de la phase α [ML⁻³]

S_α degré de saturation de la phase α [-]

$\vec{V}_\alpha$ vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT⁻¹]

Q_α terme puits/ source pour la phase α [ML⁻³T⁻¹]

I_α terme de transfert de masse interphase pour la phase α [ML⁻³T⁻¹]

R_α terme de réaction biochimique pour la phase α [ML⁻³T⁻¹]

L'équation (7) peut décrire l'écoulement des trois phases fluides non miscibles considérées ici : eau, phase organique, gaz. Ce système d'équations est parfois réduit à deux équations dans la zone non-saturée en supposant que la pression du gaz est constante et égale à la pression atmosphérique.

2.2.3 Modèle de transport avec échanges entre phases et réactions biochimiques

L'équation de conservation de la masse pour chaque composé présent dans un système multiphasique est obtenue en sommant les équations pour chaque phase. On obtient ainsi :

variation temporelle de la masse de composé β dans la phase α	transport de masse par convection	flux dispersif du composé β dans la phase α dû à la diffusion moléculaire et à la dispersion mécanique	terme puits/ source du composé β	terme de réactions biochimiques du composé β
--	--------------------------------------	--	--	---

$$\sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_{\alpha} S_{\alpha} \omega_{\alpha\beta}] + \text{div} [\rho_{\alpha} \omega_{\alpha\beta} \vec{V}_{\alpha}] - \text{div} [\rho_{\alpha} \phi S_{\alpha} \overline{\overline{D_{\alpha\beta}}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \omega_{\alpha\beta}] \right\} + Q_{\beta} + R_{\beta} = 0 \quad (8)$$

ϕ porosité totale du milieu poreux [-]
 ρ_{α} masse volumique de la phase α [M L⁻³]
 S_{α} saturation de la phase α [-]
 $\omega_{\alpha\beta}$ fraction massique du composé β dans la phase α [-]
 ε_{α} fraction volumique d'espace poral occupée par la phase α [-]
 $\vec{V}_{\alpha}$ vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT⁻¹]
 $\overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}$ tenseur de dispersion [L²T⁻¹] ([7])

L'équation (8) représente la formulation mathématique connue sous le terme « formulation compositionnelle » qui est généralement utilisée pour modéliser le transport du (ou des) composé (s) en système multiphasique.

2.2.4 Bilan de quantité de mouvement : lois de Darcy généralisées

Le bilan de masse est complété par la forme macroscopique du bilan de quantité de mouvement. Dans le cas monophasique, la loi de Darcy est valable pour des vitesses de filtration suffisamment faibles. Le cas multiphasique suscitant toujours de nombreuses controverses [41, 81, 92], la formulation usuelle, dite de **Darcy généralisée** [67] a été retenue dans le présent document.

La vitesse de filtration pour la phase α est donnée par :

$$\vec{V}_{\alpha} = - \frac{\overline{\overline{K}} k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\overrightarrow{\text{grad}} p_{\alpha} - \rho_{\alpha} \vec{g}) \quad (9)$$

$\overline{\overline{K}}$ tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux [L²],
 $k_{r\alpha}$ perméabilité relative de la phase α
 μ_{α} viscosité dynamique de la phase α [ML⁻¹T⁻¹],
 p_{α} pression moyenne de la phase α [MT⁻²L⁻¹]
 ρ_{α} masse volumique de la phase α [M L⁻³]
 $\vec{g}$ accélération gravitationnelle [LT⁻²]

Cas diphasique

a) Courbes pression capillaire / saturation

Les équations de conservation de la masse et de vitesse de filtration sont complétées par la relation de pression capillaire. Par exemple pour le système eau/phase organique, la relation pression/saturation peut s'écrire :

$$P_o - P_w = P_{cow}(S_w) \quad (10)$$

P_o pression moyenne de la phase organique [$MT^{-2}L^{-1}$]

P_w pression moyenne de la phase eau [$MT^{-2}L^{-1}$]

P_{cow} pression capillaire entre la phase organique et la phase eau [$MT^{-2}L^{-1}$]

S_w saturation de la phase eau [-]

Un exemple d'allure de courbes de pression capillaire est présenté sur la Figure 4, montrant un mécanisme important à prendre en compte dans la modélisation de la mise en place de la zone source : le **mécanisme d'hystérésis**. En effet, par suite du jeu complexe des forces capillaires, la relation de pression capillaire n'est pas une fonction bijective de la saturation. Ce phénomène se manifeste en particulier lors du battement saisonnier de la nappe, lequel va provoquer une succession de cycles imbibition/drainage.

Ces courbes mettent également en évidence un effet important qui se traduit par l'existence de **saturation résiduelles** (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide non-mouillant) ou de **saturation irréductibles** (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide mouillant). Ces valeurs de saturations extrêmes dépendent des propriétés des fluides en présence, des caractéristiques du milieu poreux et de l'historique de mise en place des fluides. Les valeurs observées peuvent aller de quelques % à près de 50%. Des valeurs de saturations résiduelles sont présentées dans le rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg ».

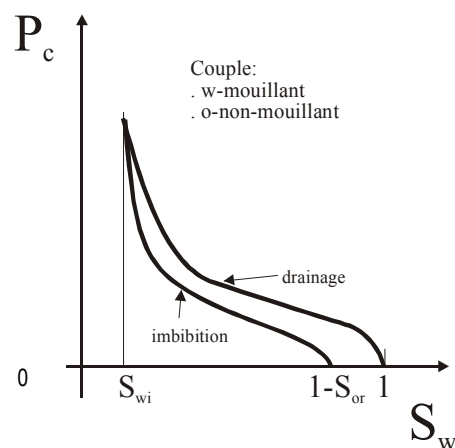


FIGURE 4 - EXEMPLE DE COURBE DE PRESSION CAPILLAIRE / SATURATION
 (P_c =PRESSION CAPILLAIRE ENTRE LE POLLUANT (O) ET L'EAU (W), S_w = SATURATION EN EAU, S_{wi} = SATURATION IRREDUCTIBLE EN EAU, S_{or} = SATURATION RESIDUELLE EN PHASE ORGANIQUE)

b) Courbes perméabilité relative / saturation

Les perméabilités relatives sont également des fonctions non-linéaires de la saturation, comme illustré sur la Figure 5. Bien que des corrélations existent dans la littérature pour estimer ces propriétés non-linéaires, notamment dans le cas eau-gaz [11, 13, 14, 17, 45, 51, 66, 87], il est recommandé, d'une

manière générale, de déterminer expérimentalement ces caractéristiques des écoulements multiphasiques.

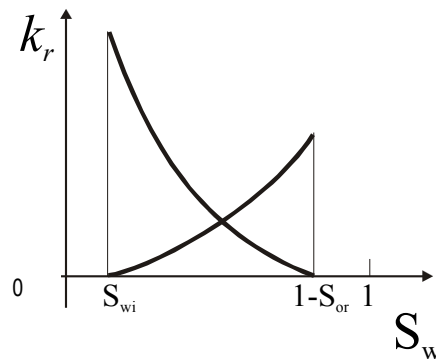


FIGURE 5 - COURBES DE PERMÉABILITÉ RELATIVE / SATURATION
(K_r = PERMÉABILITÉ RELATIVE POUR LE POLLUANT (O) ET L'EAU (W), S_w = SATURATION EN EAU, S_{wi} = SATURATION IRRÉDUCTIBLE EN EAU, S_{or} = SATURATION RÉSIDUELLE EN PHASE ORGANIQUE)

Cas triphasique

La prise en compte directe d'un système triphasique, avec des pressions capillaires et des perméabilités relatives dépendant à la fois de deux saturations existe, mais elle n'est pas d'un emploi courant. La stratégie communément adoptée consiste à déduire les propriétés triphasiques de la connaissance des trois systèmes diphasiques sous-tendus : eau/phase organique, gaz/phase organique et gaz/eau.

Prise en compte de l'effet des hétérogénéités

La prise en compte de l'effet des hétérogénéités a fait l'objet de nombreuses études (cas monophasique [79], cas multiphasique [76]). Compte tenu de la complexité de ce problème, les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- comme dans le cas de la dispersion, des effets dynamiques et historiques peuvent apparaître et rendre caduque l'utilisation des lois de Darcy généralisées,
- celles-ci sont cependant utilisables dans certains cas, comme par exemple lorsque les effets capillaires sont très forts (cas dit quasi-statique).

Dans tous les cas, il s'agit d'un domaine de recherche très ouvert qui a encore été peu abordé dans le cas des aquifères pollués par des composés organo-chlorés.

La dynamique du déplacement multiphasique dans un aquifère peut également être affectée par des instabilités hydrodynamiques liées au contraste de masse volumique et de viscosité des fluides en présence [39]. Ces instabilités produisent des hétérogénéités locales du champ de saturation qui nécessitent des maillages très fins et compliquent donc la tâche de modélisation.

Remarque sur la résolution des équations

La résolution des équations (7) et (8) nécessite en premier lieu le choix des variables primaires. Dans le cas de l'équation (7), de nombreux articles scientifiques ont discuté les différentes possibilités pour définir les variables primaires qui peuvent être les saturations de phases, les pressions de phases ou une combinaison de saturations et de pressions. La formulation pression - pression a été utilisée par plusieurs auteurs pour modéliser les écoulements multiphasiques en milieu poreux [15, 48, 72, 84]. La formulation pression - saturation est plus adaptée aux problèmes où les phases peuvent disparaître complètement du système [16, 29, 31, 32, 53, 72, 74, 85]. Dans le cas d'un échange instantané (souvent

appelé **équilibre local**), à ce nombre d'inconnues s'ajoute, dans le cas de l'équation (8), une inconnue supplémentaire qui est la fraction massique du composé dans une des trois phases présentes. Dans le cas d'un échange entre phases avec cinétique (cf. chapitre 2.2.5), souvent appelé **condition de non-équilibre local**, les fractions massiques dans chaque phase sont des variables indépendantes et les équations de transport par phase « doivent être considérées ».

La résolution du système d'équations nécessite ensuite la connaissance des conditions initiales et aux limites de toutes les variables primaires, des paramètres hydrogéologiques en fonction de l'espace et des propriétés physico-chimiques des phases. Etant donné que les perméabilités relatives, les masses volumiques et les viscosités des phases peuvent dépendre des variables primaires, les systèmes d'équations (7) et (8) sont non linéaires. Ils doivent être complétés par des équations d'état [78] et par la formulation des relations constitutives (perméabilités relatives, pressions capillaires) décrivant les interactions des phases fluides à l'échelle du VER dues aux phénomènes de capillarité et aux déplacements non miscibles [44].

Les équations aux dérivées partielles (7) et (8) sont de nature mixte. Par exemple, dans le cas de l'équation (7), elle est hyperbolique en l'absence de forces capillaires et devient parabolique lorsque la capillarité est présente. En ce qui concerne le modèle de transport avec échange entre phases, il est associé à une équation dite parabolique qui devient hyperbolique en l'absence de flux dispersifs.

2.2.5 Transferts de masse entre phases

Le terme de transfert de masse interphase $I_{\alpha\beta}$ qui intervient dans l'équation (1) représente l'ensemble des échanges du composé β , présent dans la phase α , avec les autres phases.

Ce terme d'échange, qui a l'allure mathématique d'un terme source volumique dans l'équation macroscopique provient en réalité de mécanismes complexes. Pour un volume de milieu poreux V , il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \iint_A \vec{n} \cdot \vec{j} dA \quad (11)$$

$I_{\alpha\beta}$ terme de transfert de masse interphase du composé β présent dans la phase α [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

A surface au sein du volume V de l'interface entre les deux phases [L^2]

$\vec{n} \cdot \vec{j}$ densité de flux échangé avec l'autre phase [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$]

La Figure 6 illustre ce terme d'échange dans le cas eau/solide.

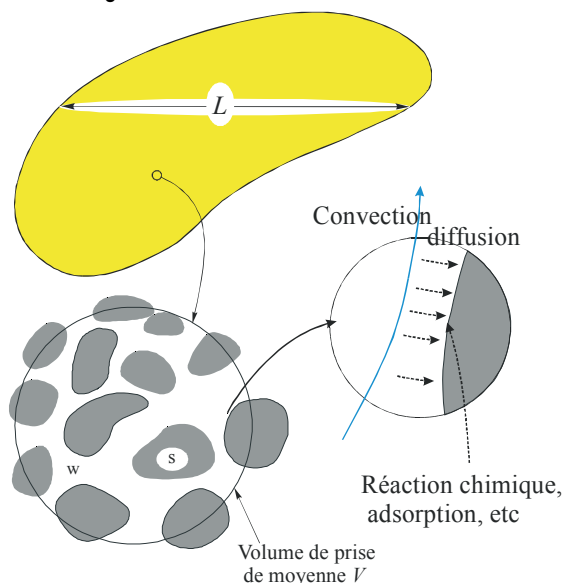


FIGURE 6 - EXEMPLE D'ÉCHANGE ENTRE PHASES (L : DIMENSION CARACTÉRISTIQUE DE L'ÉCHELLE MÉGASCOPIQUE, W ET S, PHASES EAU ET SOLIDE À L'ÉCHELLE MACROSCOPIQUE)

Le champ de concentration qui détermine ce flux au sein du VER peut être extrêmement complexe, il dépend en effet des mécanismes de transport (convection, diffusion) au sein des pores et des mécanismes thermodynamiques ou chimiques se produisant à l'interface (réaction chimique, équilibre thermodynamique,). L'interprétation du terme $I_{\alpha\beta}$ peut poser problème.

Afin d'illustrer ces difficultés dans le cas d'une pollution par une phase non miscible, le cas de l'échange à l'interface eau/phase organique, pour un système binaire contenant deux composés chimiques (eau et polluant) est considéré. Sur l'interface, donc à l'échelle microscopique, la condition d'équilibre thermodynamique impose que la concentration en polluant soit égale à la concentration d'équilibre, notée C_{sat} . Pour simplifier la notation, nous introduisons la **concentration macroscopique** du composé β dissous dans l'eau par :

$$C = \rho_w \omega_{w\beta} \quad (12)$$

C concentration macroscopique du composé β dissous dans l'eau [ML⁻³]

ρ_w masse volumique de la phase eau [ML⁻³]

$\omega_{w\beta}$ fraction massique du composé β dans la phase eau [-]

La **concentration microscopique** sera notée c . La condition microscopique à satisfaire par le champ c sur l'interface eau/phase organique s'écrit :

$$c = C_{sat} \quad \text{sur } A_{wo} \quad (13)$$

A_{wo} surface de l'interface eau/phase organique [L²]

C_{sat} concentration d'équilibre [ML⁻³]

Si les gradients de concentration au sein du VER sont petits, c est très proche de C_{sat} au sein des pores, ce qui permet alors d'écrire à l'échelle macroscopique l'approximation suivante :

$$C = C_{sat} \quad (14)$$

Une telle approximation est appelée situation d'**équilibre local** : elle est caractérisée par le fait que les conditions d'équilibre microscopiques sur les interfaces se retrouvent transposées à l'échelle macroscopique en tout point du milieu poreux. L'équation de bilan de masse peut alors être utilisée pour calculer éventuellement le terme d'échange, puisque la concentration est alors connue (égale à C_{sat}).

Dans le cas contraire, soit,

$$C \leq C_{sat} \quad (15)$$

appelé situation de **non-équilibre local**, il faut une relation pour $I_{\alpha\beta}$ décrivant la dynamique complexe des échanges. Cette relation permet alors de résoudre l'équation de transport et de calculer le champ de concentration macroscopique. Un modèle non-équilibre local inclut le cas d'équilibre local comme cas limite, l'inverse n'étant pas vrai.

Quelles sont les conditions qui conduisent à l'équilibre local ? Comme indiqué ci-dessus, cela suppose que les gradients de concentration au sein du VER soient petits, ce qui est obtenu si les mécanismes de diffusion au sein des pores sont très importants, à cause d'un coefficient de diffusion très élevé ou d'une dimension de l'espace poral petite.

Les formulations mathématiques pour décrire les principaux transferts de masse interphase sont décrites ci-après.

2.2.5.a Transfert de masse entre la phase organique et la phase eau (dissolution)

L'hypothèse de l'équilibre local est souvent utilisée dans la littérature pour décrire le transfert de masse de la phase organique vers la phase aqueuse [1, 22, 48]. Cette approche de calcul n'est cependant pas toujours valable pour des VER suffisamment grands ou à l'échelle du terrain [33]. Ce constat a initié un grand nombre de travaux scientifiques ayant pour objectif le développement de modèles mathématiques pour décrire la cinétique de dissolution [12, 33, 61, 73, 75, 84].

Les modèles développés utilisent généralement une cinétique du premier ordre s'exprimant par la relation suivante [46] :

$$I_{w\beta} = -\varepsilon_w M (C_{sat} - C_w) \quad (16)$$

$I_{w\beta}$ flux de transfert de masse pour le composé β dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

ε_w fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]

M coefficient cinétique de transfert de masse [T^{-1}]

C_{sat} concentration à l'équilibre du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

C_w concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

Les différences qui existent entre les divers modèles conceptuels se manifestent surtout au niveau de la quantification du coefficient cinétique de transfert de masse. L'évaluation du coefficient cinétique de transfert est proposée dans la littérature soit à partir de corrélations expérimentales [35, 46, 47, 61, 73] soit à partir de développements théoriques avec des changements d'échelle [3, 4, 75].

Pour un corps pur, la valeur de la concentration d'équilibre n'est autre que la **solubilité** du corps pur à une température donnée. Les choses sont plus complexes lorsque l'on a à faire à une phase organique constituée de plusieurs composés. Dans ce cas, la prédiction des concentrations d'équilibre dans l'eau pour chaque espèce est plus délicate. On peut écrire en première approximation (**loi de Raoult**) :

$$C_{w\beta} = C_{s\beta} \cdot x_{o\beta} \quad (17)$$

$C_{w\beta}$ concentration d'équilibre dans l'eau pour le composé β [ML^{-3}]

$C_{s\beta}$ solubilité du corps pur β dans l'eau [ML^{-3}]

$x_{o\beta}$ fraction molaire du composé β dans la phase organique (= 1 pour un corps pur)

Compte tenu du fait que la zone source définit les concentrations à l'amont du panache de composés dissous et que la disparition de la zone source (dans la zone saturée) dépend essentiellement des mécanismes de dissolution, il est impératif d'en comprendre la signification physique. La Figure 7 représente un schéma du champ de saturation obtenu à partir des modèles équilibre-local et non-équilibre-local. Dans cet exemple, l'écoulement est monodimensionnel et monophasique eau.

La Figure 7 représente le champ de saturation initial et le champ de saturation observé un certain temps après balayage par de l'eau (écoulement de gauche à droite). La partie supérieure de la figure représente un cas d'équilibre local, caractérisé par un front de dissolution raide, tandis que la figure de dessous représente un cas de non-équilibre local caractérisé par un front de saturation étalé.

La différence essentielle dans la cinétique de dissolution est bien mise en évidence lorsque la concentration en polluant dans l'eau à la sortie de la zone source est représentée en fonction du temps. Ceci est illustré sur la Figure 8. Cette figure représente la concentration à la sortie de la zone source, rapportée à la concentration d'équilibre, en fonction du volume injecté (et qui, rapporté au volume de pores, correspond au temps). La courbe d'élution est tracée pour diverses conditions : une condition d'équilibre local et des conditions de non-équilibre local pour plusieurs valeurs du nombre de Péclet.

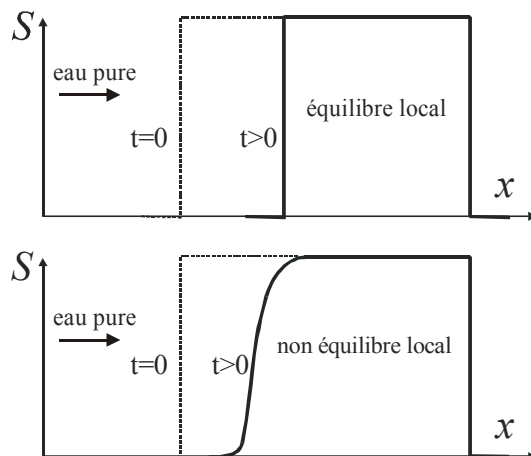


FIGURE 7 - REPRÉSENTATION DU CHAMP DE SATURATION EN PHASE ORGANIQUE POUR UN ÉCOULEMENT D'EAU 1D DANS LA ZONE SOURCE

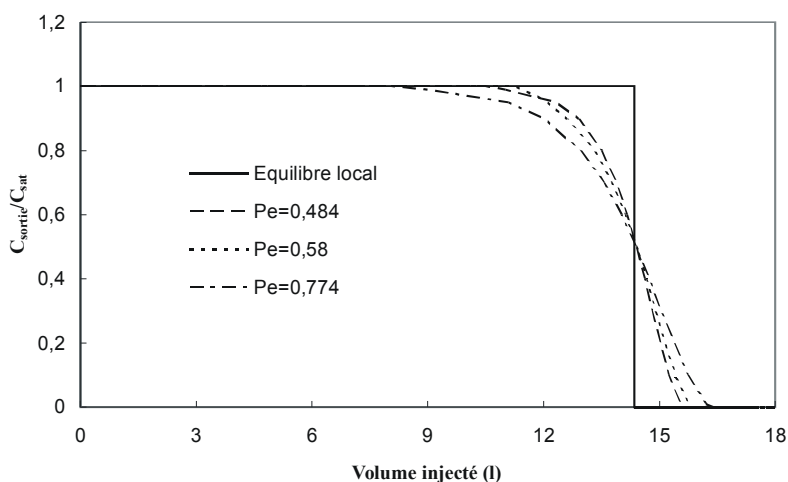


FIGURE 8 - CONCENTRATION DANS L'EAU À LA SORTIE DE LA ZONE SOURCE POUR UN ÉCOULEMENT D'EAU 1D, EN FONCTION DU VOLUME D'EAU INJECTÉ (SOURCE : RADILLA [77])

Dans le cas équilibre local, la concentration en polluant dans l'eau reste égale à la concentration d'équilibre tant qu'il reste du polluant en phase dans la zone source, cette concentration devient nulle dès disparition de la phase organique. Dans le cas non-équilibre local, la concentration en polluant dans l'eau commence à être plus faible que la concentration d'équilibre avant disparition complète du polluant dans la zone source. Deux phénomènes importants sont ainsi observés :

- la durée de dissolution est plus longue dans le cas non-équilibre local,
- la concentration à la sortie n'est pas forcément égale à la concentration d'équilibre, et ce pendant une durée qui peut être très importante par rapport au temps de dissolution équilibre local.

La prise en compte de la répartition non uniforme du polluant dans la zone source pose des problèmes ardu et constitue un domaine de recherche et développement en cours. La dissolution différentielle des divers milieux rencontrés peut conduire à des zones à faible teneur en phase organique à côté de zones encore très riches. Même si, à petite échelle, les mécanismes de dissolution peuvent être décrits par un modèle du type équilibre local, il n'en est pas nécessairement de même à la grande échelle (VER ou bloc d'un modèle numérique incluant les hétérogénéités). A cette échelle, de l'eau à l'équilibre se

mélange à de l'eau non polluée, et le résultat donne une concentration plus faible que la concentration d'équilibre à la sortie de la zone source, situation caractéristique de non-équilibre local.

Des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois effets : hétérogénéités à l'échelle du pore, hétérogénéités du milieu ou hétérogénéités des saturations initiales. En ce qui concerne l'échelle du pore, les dimensions caractéristiques sont assez faibles (de l'ordre du μm au mm) ce qui favorise l'établissement de l'équilibre local. Cependant, l'effet non-équilibre local sera favorisé à faible saturation, lorsque la distance entre les gouttelettes de phase organique piégée augmente. L'effet non-équilibre local à plus grande échelle dû aux hétérogénéités (grossièrement : dilution d'eau non polluée avec de l'eau polluée) peut être pris en compte soit par des simulations directes équilibre-local (si celui-ci est acceptable à plus petite échelle) avec une discrétisation adaptée du maillage, soit en utilisant un modèle non-équilibre local.

Le problème de la modélisation de la dissolution se pose donc en ces termes : préciser les situations dans lesquelles un modèle non-équilibre local doit être utilisé, et dans quelles situations il est possible de se contenter d'un modèle équilibre local. Côme et al. [21] ont proposé une méthodologie pour guider le choix du modèle de dissolution à partir de deux critères principaux liés aux données de terrain (Figure 9) :

- la taille des hétérogénéités à prendre en compte : il est admis que des hétérogénéités de l'ordre de grandeur ou supérieures au décimètre peuvent être prises en compte par la discrétisation du domaine d'étude ;
- la valeur de la saturation initiale par rapport à la saturation résiduelle de la phase organique.

A partir de là, le choix du type de modélisation adaptée est fait. Des subdivisions avec des critères secondaires apparaissent avec, par exemple, une dissolution quasi-stationnaire. Dans ce cas et pour une modélisation non-équilibre local, le coefficient d'échange ne dépend alors pas du temps.

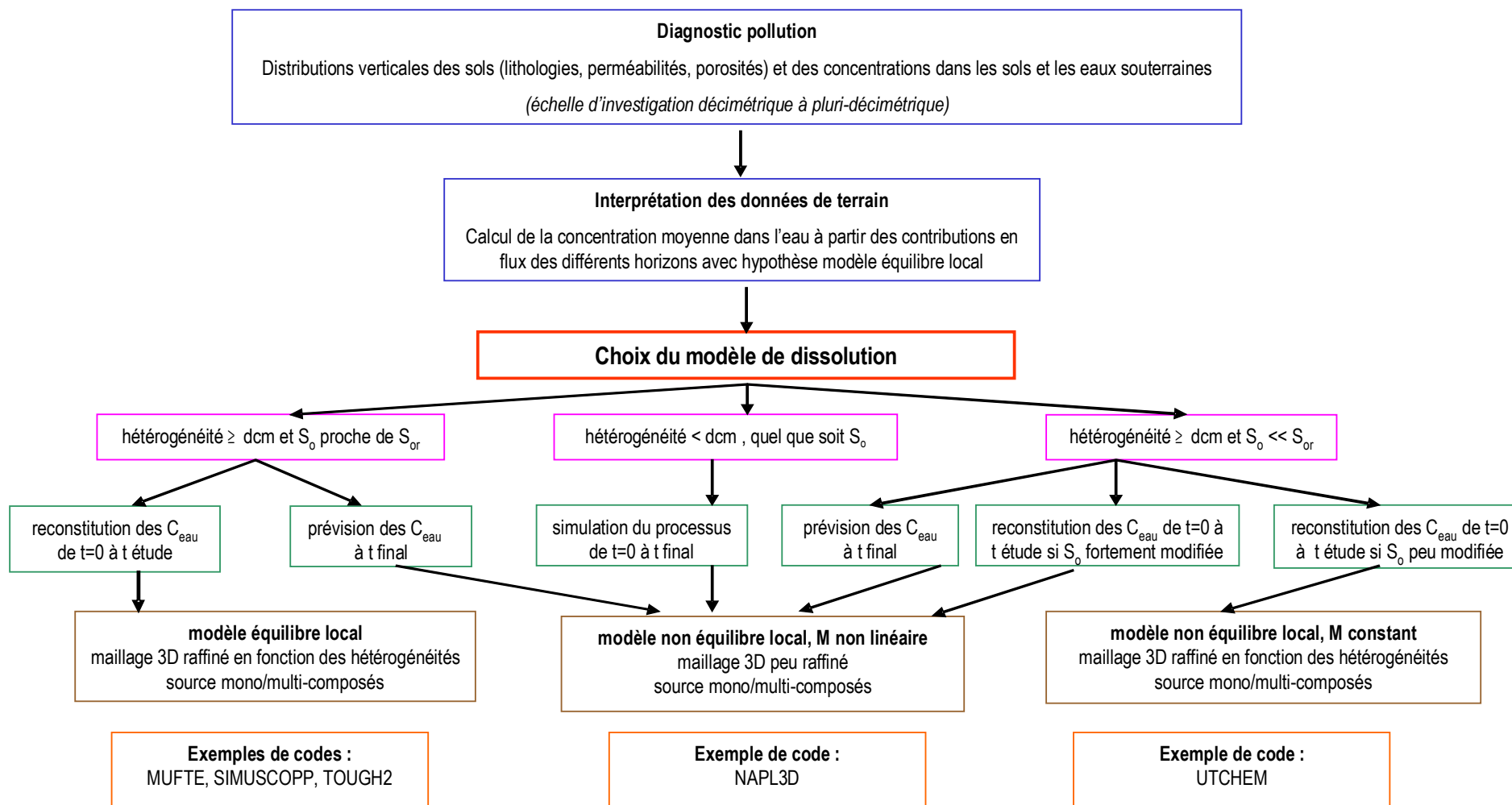


FIGURE 9 - LOGIGRAMME DE CHOIX D'UNE MÉTHODOLOGIE DE MODÉLISATION DE LA DISSOLUTION (S_o : SATURATION EN PHASE ORGANIQUE, S_{or} : SATURATION RÉSIDUELLE DE LA PHASE ORGANIQUE, M : COEFFICIENT D'ÉCHANGE EAU/PHASE ORGANIQUE, C_{eau} : CONCENTRATION DANS L'EAU, DCM : DÉCIMÈTRE) (SOURCE : CÔME ET AL. [21])

2.2.5.b Transfert de masse entre l'eau ou la phase organique et le gaz (volatilisation)

Transfert de masse entre l'eau et le gaz

Afin de décrire, dans le cas d'équilibre local, la volatilisation du composé β de la phase aqueuse vers la phase gazeuse (et inversement le lessivage du composé présent dans la phase gazeuse (resolubilisation)), une relation linéaire de distribution, appelée **loi de Henry**, est utilisée par transposition à l'échelle macroscopique de la loi d'équilibre microscopique :

$$C_{g\beta} = H_{\beta} C_{w\beta} \quad (18)$$

$C_{g\beta}$ concentration du composé β dans la phase gazeuse [ML^{-3}]

H_{β} constante de Henry du composé β [-]

$C_{w\beta}$ concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

Des études expérimentales ont montré qu'il y a une limitation du transfert de masse à l'intérieur des pores, phénomène qui peut réduire d'une manière importante le transfert macroscopique du composé entre l'eau et le gaz [30, 37]. Pour tenir compte d'une cinétique d'échange éventuelle entre les phases eau et gaz, le modèle conceptuel proposé par Cho et Jaffé [19] peut être utilisé :

$$I_{g\beta} = \varepsilon_g k_{w4} (H_{\beta} C_{w\beta} - C_{g\beta}) \quad (19)$$

$I_{g\beta}$ flux de transfert de masse pour le composé β entre la phase aqueuse et la phase gazeuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

ε_g fraction volumique de la phase gazeuse dans le milieu poreux [-]

k_{w4} coefficient cinétique du transfert de masse [T^{-1}]

H_{β} constante de Henry du composé β [-]

$C_{w\beta}$ concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

$C_{g\beta}$ concentration du composé β dans la phase gazeuse [ML^{-3}]

Transfert de masse entre la phase organique et le gaz

Dans le cas d'un mélange de composés organo-chlorés, la volatilisation de chaque composé dépend de leur fraction molaire dans le mélange et de leur pression de vapeur saturante. La **loi de Raoult** exprime la pression de vapeur de chaque composé β à l'équilibre thermodynamique local, à condition que les vapeurs se comportent comme un gaz parfait. Ce qui est traduit par :

$$P_{g\beta} = x_{o\beta} \cdot P_{vap\beta} \quad (20)$$

$P_{g\beta}$ pression du composé β dans la phase gazeuse [$\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$]

$x_{o\beta}$ fraction molaire du composé β dans la phase organique [-]

$P_{vap\beta}$ pression de vapeur saturante (ou pression de vapeur du composé pur) du composé β [$\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$]

Il est à noter que la pression de vapeur saturante est fortement fonction de la température.

Dans les cas réels, l'effet de ce paramètre peut être très important. En général, trois situations peuvent se présenter : (1) la température est constante dans l'espace et varie peu en fonction du temps ; (2) la température varie dans l'espace mais peut être considérée peu variable dans le temps ; (3) le champ de température varie à la fois dans l'espace et dans le temps. Ces éléments vont conditionner la possibilité de découpler le traitement de l'équation de la chaleur par rapport aux autres variables. L'état thermique de l'aquifère étant le plus souvent peu sensible aux variations de certaines variables (par exemple les concentrations), il peut être déterminé indépendamment du calcul de ces variables soit par résolution de l'équation de bilan d'énergie (équation de la chaleur), soit par mesure directe.

L'équation précédente suppose que le mélange se comporte comme un mélange idéal impliquant un coefficient d'activité du composé considéré égal à un. Dans ces conditions, la concentration massique de vapeur à l'équilibre du composé β peut être décrite par :

$$C_{g\beta} = x_{o\beta} P_{vap\beta} \frac{MW_{\beta}}{RT} = x_{o\beta} C_{g\beta}^{sat} \quad (21)$$

$C_{g\beta}$	concentration de vapeur à l'équilibre du composé β [ML ⁻³]
$x_{o\beta}$	fraction molaire du composé β dans la phase organique [-]
$P_{vap\beta}$	pression de vapeur saturante du composé β [L ⁻¹ MT ⁻²]
MW_{β}	masse molaire du composé β [Mmol ⁻¹]
R	constante des gaz parfaits [8.3144 Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
T	température [K]
$C_{g\beta}^{sat}$	concentration à saturation dans la phase gazeuse du composé pur β [ML ⁻³]

A cause de la variation de la fraction molaire de chaque composé présent dans le mélange (augmentation ou diminution en fonction du temps par rapport aux autres composés), une **volatilisation sélective** prend naissance, en commençant par le composé le plus volatil ayant la pression de vapeur la plus élevée [38].

2.2.5.c Transfert de masse entre la phase eau et la phase solide (adsorption)

Lors de son passage dans le milieu poreux, le composé β peut être adsorbé sur la phase solide par des forces physico-chimiques. En fonction des conditions de l'équilibre chimique (stables ou variables), il peut y avoir une réversibilité de ce processus par désorption des composés de la matrice solide. Pour décrire ce transfert de masse, différentes formulations mathématiques ont été développées, qui peuvent être groupées en deux grandes classes : approche basée soit sur une approche d'équilibre local soit sur une cinétique d'échange [8].

Cas de l'équilibre local

L'approche d'équilibre local décrite ci-dessous inclut deux hypothèses :

- le mécanisme d'adsorption est décrit à l'échelle microscopique par une relation d'équilibre thermodynamique (isotherme d'adsorption),
- les processus de transport au sein du pore permettent de transposer à l'échelle macroscopique la relation d'équilibre microscopique.

La relation d'équilibre local la plus simple est une relation linéaire entre les concentrations macroscopiques du composé dans l'eau et adsorbé sur la phase solide :

$$C_s = K_d C \quad (22)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]

Des relations non linéaires d'adsorption sont également proposées dans la littérature. Les deux isothermes souvent employées sont l'isotherme de Freundlich :

$$C_s = K_d C^n \quad (23)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
N	exposant ($n < 1$) qui représente le degré de non linéarité [-]

et l'isotherme de Langmuir [82] :

$$C_s = C_{s,\max} \frac{K_d C}{1 + K_d C} \quad (24)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
$C_{s,\max}$	capacité maximale d'adsorption [MM ⁻¹]

Cas du non-équilibre local

La condition microscopique à l'interface eau/solide n'est pas toujours une relation d'équilibre : dans le cas du non-équilibre local, la concentration surfacique microscopique évolue de manière instationnaire en fonction de la concentration microscopique dans le fluide proche de l'interface. Bien que la description macroscopique de l'ensemble de ces phénomènes ne soit pas parfaitement comprise à ce jour, la formulation d'une cinétique macroscopique de sorption est en général adoptée pour tenter de représenter tous ces mécanismes. L'approche cinétique classique est basée sur une loi linéaire du type :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_1 C - k_2 C_s \quad (25)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_1	coefficient de vitesse d'adsorption [M ⁻¹ L ³ T ⁻¹]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]

En introduisant la relation ($K_d = k_1/k_2$) dans l'équation (25), la relation suivante est obtenue :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_2 (K_d C - C_s) \quad (26)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution [L ³ M ⁻¹]

L'équation (26) met en évidence que, pour des temps de réaction suffisamment longs, l'approche cinétique converge vers l'état d'équilibre de l'équation (22). A partir de ce modèle de cinétique, le terme de transfert de masse interphase pour la phase aqueuse $I_{w\beta}$ peut être formulé de la façon suivante :

$$I_{w\beta} = (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} = (1 - \phi) \rho_s k_2 (K_d C - C_s) \quad (27)$$

$I_{w\beta}$	flux adsorbé/désorbé pour le composé β présent dans la phase eau [ML ⁻³ T ⁻¹]
ϕ	porosité [-]
ρ_s	masse volumique de la phase solide [ML ⁻³]
C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution [L ³ M ⁻¹]

Le problème peut être rapidement complexe, en fonction des paramètres de l'écoulement et des autres caractéristiques physiques du problème.

Pour fixer les ordres de grandeur, l'approche utilisée habituellement pour estimer ces propriétés de sorption est la suivante :

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (28)$$

K_d coefficient de distribution sol/eau [$L^3 M^{-1}$]

K_{oc} coefficient de partage carbone organique/eau [$L^3 M^{-1}$]

f_{oc} fraction de carbone organique dans le sol [-]

Cette relation fait l'hypothèse que l'adsorption est strictement liée à la fraction organique des sols. Une compilation de données de la littérature pour estimer ces coefficients de partage dans le cas de composés organo-chlorés aliphatiques est proposée en Annexe I.

2.2.6 Réactions biochimiques

La modélisation des réactions biochimiques est particulièrement ardue, car elle implique des bactéries qui se développent en amas (biofilm, microcolonie, ...), avec des mécanismes complexes de transport diffusif dans le biofilm et des formalismes qui sont encore du domaine de la recherche.

Dans le cas des organo-chlorés aliphatiques, il s'ajoute un second ensemble de difficultés : la biodégradation peut se faire de façon séquentielle, avec différents mécanismes et sous différentes conditions redox.

En conséquence de ces différents niveaux de complexité, à l'heure actuelle, les modèles macroscopiques sont essentiellement des **modèles heuristiques** qui tentent de rendre compte de certaines observations à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle du terrain.

La dégradation biochimique du composé β est introduite dans l'équation (1) par le terme de réaction $R_{\alpha\beta}$ et, dans l'équation (8), par le terme R_β . Les modèles conceptuels décrits ci-après sont ceux associés à la dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques **dissous dans l'eau**.

2.2.6.a Cinétique de biodégradation d'ordres 0 et 1

Le processus (irréversible) le plus simple à prendre en compte est la dégradation d'un composé dissous dans la phase eau par une **loi de dégradation d'ordre 1**. En l'absence d'autres mécanismes de transport, le taux de dégradation s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda C \quad (29)$$

C concentration du composé dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

λ constante du premier ordre de réaction du composé dans la phase aqueuse [T^{-1}]

Cette loi est applicable pour des concentrations faibles, tandis que pour des concentrations élevées, une **loi de décroissance d'ordre 0** est généralement utilisée [28, 58] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\gamma \quad (30)$$

C concentration du composé dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

γ taux de dégradation du composé dans la phase aqueuse [$ML^{-3}T^{-1}$]

La constante de réaction λ et le taux de dégradation γ sont considérés proportionnels à la biomasse (la biomasse pouvant apparaître comme un composé supplémentaire dans la phase eau, ou en tant que phase à part entière).

En considérant ces deux approches simultanément, le terme de réaction $R_{\alpha\beta}$ de l'équation (1) est obtenu par :

$$R_{w\beta} = \varepsilon_w \lambda C + \varepsilon_w \gamma \quad (31)$$

$R_{w\beta}$	taux de dégradation du composé β dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
λ	constante du premier ordre de réaction du composé β dans la phase aqueuse [T^{-1}]
C	concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]
γ	taux de dégradation du composé β dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

Lorsque des réactions linéaires successives sont prises en compte pour modéliser la dégradation séquentielle (représentant en quelque sorte un processus de transport multicomposés), le modèle conceptuel peut s'écrire en résolvant successivement l'équation (29) pour la concentration C_k avec le terme de dégradation approprié suivant [27] :

$$R_{wk} = f(C_{k-1}, C_k) = \varepsilon_w \lambda_k C_k - \varepsilon_w \lambda_{k-1} C_{k-1} \frac{MW_k}{MW_{k-1}} \quad (32)$$

R_{wk}	taux de dégradation de la $k^{\text{ième}}$ espèce dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
λ_k	constante du premier ordre de réaction de la $k^{\text{ième}}$ espèce correspondante en phase aqueuse avec λ_0 égal à zéro [T^{-1}]
λ_{k-1}	constante du premier ordre de réaction de la $(k-1)^{\text{ième}}$ espèce correspondante en phase aqueuse avec λ_0 égal à zéro [T^{-1}]
C_k	concentration de la $k^{\text{ième}}$ espèce dans la phase aqueuse [ML^{-3}]
C_{k-1}	concentration de la $(k-1)^{\text{ième}}$ espèce dans la phase aqueuse [ML^{-3}]
MW_k	masse molaire de l'espèce k [Mmol^{-1}]
MW_{k-1}	masse molaire de l'espèce k-1 [Mmol^{-1}]

2.2.6.b Cinétique de croissance de Monod / cinétique de dégradation de Michaelis-Menten

Cinétique de Monod

En faisant l'hypothèse que la croissance bactérienne est un phénomène continu et que la consommation du substrat produit de la masse cellulaire, le taux de croissance de la biomasse bactérienne se développant à partir d'un seul substrat limitant peut être représenté par une cinétique hyperbolique. Cette cinétique a été appliquée pour la première fois au phénomène de croissance bactérienne par Monod [63] :

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \mu = \mu_{\max} \frac{C}{K_m + C} \quad (33)$$

X	concentration en biomasse bactérienne [ML^{-3}]
μ	taux spécifique de croissance bactérienne dégradant le substrat [T^{-1}]
$\mu_{\max}$	taux maximum spécifique de croissance bactérienne [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
C	concentration du composé dans la phase aqueuse (substrat) [ML^{-3}]
K_m	constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse, définie comme la concentration en substrat pour laquelle le taux de croissance est égal à la moitié du taux maximal spécifique de croissance [ML^{-3}]

Monod [63] indique que cette cinétique hyperbolique, utilisée pour représenter des résultats expérimentaux, est similaire à une isotherme d'adsorption ou encore à l'équation dite de Michaelis-Menten (cf. ci-dessous), relation empirique établie en 1913 à partir de l'étude mécanistique d'une réaction de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme [55].

La Figure 10 illustre la relation entre le taux spécifique de croissance bactérienne et la concentration en substrat selon l'équation (33).

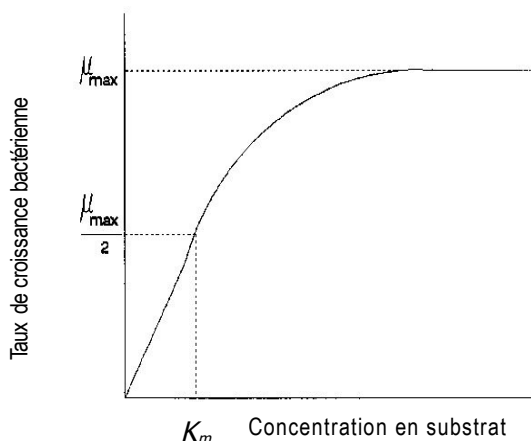


FIGURE 10 - CINÉTIQUE DE MONOD - EFFET DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT SUR LE TAUX DE CROISSANCE BACTÉRIENNE (SOURCE : BATTERSBY [6])

A partir de l'équation (33), en faisant l'hypothèse que le métabolisme d'une quantité unitaire de substrat aboutit à une croissance donnée de la biomasse, il est possible d'exprimer le taux de dégradation d'un substrat par [6] :

$$R_{w\beta} = \varepsilon_w \frac{dC}{dt} = -\mu_{\max} \varepsilon_w \frac{X}{Y} \frac{C}{K_m + C} \quad (34)$$

$R_{w\beta}$	taux de dégradation du composé β dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
C	concentration du composé β dans la phase aqueuse (substrat) [ML^{-3}]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
$\mu_{\max}$	taux maximum spécifique de croissance bactérienne [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
X	concentration en biomasse bactérienne [ML^{-3}]
Y	facteur de conversion ou facteur de croissance (« yield » en anglais), définit l'efficacité de la conversion du substrat en masse cellulaire [-]
K_m	constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse ou concentration de demi-vitesse de réaction [ML^{-3}]

Cette équation suppose que la croissance bactérienne repose sur la seule utilisation du substrat (qui est donc la seule source de carbone et d'énergie pour la bactérie) et que ce substrat est le seul composé limitant la croissance bactérienne. Ce qui n'est généralement pas le cas sur les sites pollués (limitation par les accepteurs d'électrons inorganiques, ...).

Cinétique de Michaelis-Menten

En 1913, Michaelis et Menten ont établi une relation à partir de l'étude mécanistique d'une réaction de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme dans un réacteur fermé avec agitation. En introduisant plusieurs hypothèses (par exemple l'hypothèse que la concentration du substrat change peu, parce qu'il y a peu d'enzymes disponibles), le système d'équations différentielles ordinaires est réduit à une seule équation différentielle qui prend en compte la **cinétique dite de Michaelis-Menten**. Cette cinétique peut être quantifiée sous la forme suivante :

$$R_{w\beta} = f(C) = \varepsilon_w V_{\max} \frac{C}{K_m + C} \quad (35)$$

$R_{w\beta}$	taux de dégradation du composé β dans la phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
$V_{\max}$	vitesse maximale de dégradation [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]
C	concentration du composé β dans la phase aqueuse (substrat) [ML^{-3}]
K_m	constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse ou concentration de demi-vitesse de réaction [ML^{-3}]

La Figure 11 illustre la relation entre la vitesse maximale de dégradation et la concentration en substrat selon l'équation (35).

En faisant l'hypothèse que le métabolisme bactérien à l'origine de la dégradation représentée par l'équation (33) implique l'activité d'enzymes, en supposant que la concentration en bactéries est une constante compte tenu de la durée caractéristique d'une pollution dans les milieux naturels, et en posant $V_{\max} = \mu_{\max} \frac{X}{Y}$, les cinétiques de Monod (équation (33)) et de Michaelis-Menten (équation (35)) deviennent équivalentes. C'est cette équivalence qui implique souvent la confusion, ou du moins l'utilisation aléatoire de ces deux termes pour définir des cinétiques de réaction de type hyperbolique.

L'avantage principal de cette cinétique hyperbolique est qu'elle devient équivalente à une cinétique d'ordre 1 et une cinétique d'ordre 0, respectivement pour des concentrations en substrat faibles et élevées par rapport à la concentration de demi-saturation (Figure 11).

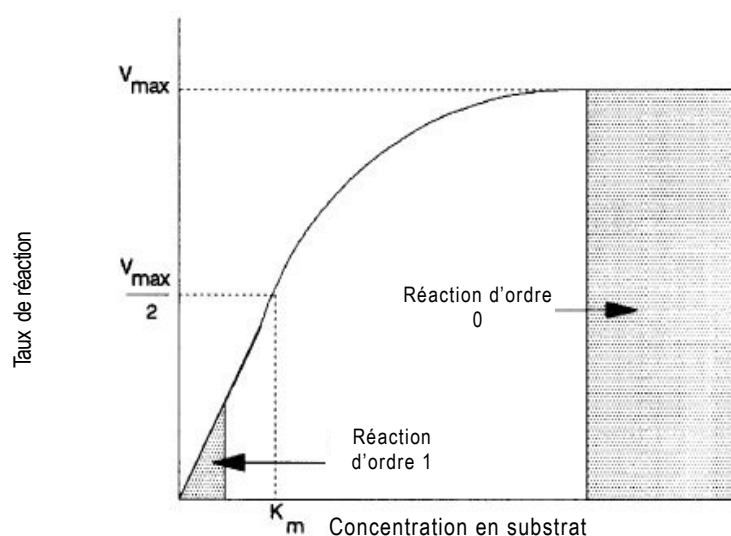


FIGURE 11 - CINÉTIQUE DE MICHAELIS-MENTEN - EFFET DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT SUR LE TAUX DE RÉACTION CATALYSÉE PAR UNE ENZYME (SOURCE : BATTERSBY [6])

2.2.6.c Biodégradation des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères

Dans la plupart des cas, la biodégradation est une réaction d'oxydo-réduction catalysée par des micro-organismes (en particulier des bactéries), impliquant des donneurs d'électrons et des accepteurs d'électrons. En fonction du composé organo-chloré, de la population bactérienne et des conditions environnementales du milieu naturel, les principaux mécanismes actifs peuvent être l'oxydation (l'organo-chloré joue le rôle de donneur d'électrons, valable surtout pour les organo-chlorés les moins substitués) ou la déchloration réductrice (l'organo-chloré joue le rôle d'accepteur d'électrons, valable surtout pour les organo-chlorés les plus substitués), le métabolisme bactérien pouvant être direct ou cométabolique [68].

Les réactions d'oxydation ont essentiellement lieu en milieu aérobie. La déchloration réductrice, active en milieu réducteur, est un mécanisme séquentiel qui transforme les composés les plus chlorés en métabolites de moins en moins substitués. Le choix du modèle de dégradation approprié se particularise d'abord par les fonctionnalités primaires à intégrer telles que la cinétique de dégradation, la prise en compte des donneurs et des accepteurs d'électrons et la prise en compte de la biomasse. Ces notions sont développées dans le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

Accepteur d'électrons

Dans un aquifère pollué par des organo-chlorés, les conditions redox sont modifiées le long du panache de composés dissous. Habituellement, la zone proche de la zone source est une zone méthanogène, suivie par une zone sulfato-réductrice, une zone de réduction du fer, une zone de réduction des nitrates, et, enfin, une zone aérobie. Dans chacune de ces zones, les vitesses de dégradation des polluants sont généralement très différentes (par exemple, le PCE est dégradé en zone méthanogène alors qu'il ne peut pas l'être en milieu aérobie).

Les accepteurs d'électrons inorganiques (dans l'ordre décroissant de l'énergie qu'ils peuvent fournir aux bactéries : oxygène, nitrates, fer et manganèse, sulfates, dioxyde de carbone) ont un rôle double. D'une part, ils jouent un rôle positif en créant, par leur consommation successive par les bactéries dédiées, des conditions réductrices favorables au mécanisme de déchloration réductrice. D'autre part, ils jouent un rôle négatif en entrant en compétition avec les organo-chlorés les plus substitués pour capter les électrons, leur présence induisant donc une diminution de la cinétique de biodégradation des organo-chlorés [68].

L'intérêt de la prise en compte par les modèles de plusieurs accepteurs d'électrons est donc évident.

Donneur d'électrons

Dans un aquifère pollué par des organo-chlorés, les donneurs d'électrons typiques (espèces chimiques qui subissent des réactions d'oxydation en produisant des électrons et d'autres composés tels que par exemple le CO_2), sont principalement les hydrocarbures pétroliers, l'acétate, le méthanol, les acides humiques et les organo-chlorés les moins substitués (DCE, CV pour les chloroéthènes).

Les modèles prennent généralement en compte un donneur d'électrons unique (autre que les organo-chlorés), modélisé par le paramètre COD (Carbone Organique Dissous). En effet, il existe un grand nombre de donneurs possibles, qui peuvent difficilement être pris en compte individuellement et ne sont pas analysés en routine sur les sites pollués.

Biomasse

La biomasse est la population bactérienne qui dégrade les organo-chlorés dissous. La prise en compte de la biomasse dans les modèles est une opération délicate. En effet, la croissance de la biomasse dépend de la quantité de substrats et de composés organo-chlorés disponible, de la toxicité éventuelle des polluants, de la disponibilité des sources de carbone et d'énergie (problème de la croissance des biofilms), ou encore de l'état de la biomasse. Actuellement, peu de modèles prennent en compte la biomasse.

Mentionnons enfin que la dégradation abiotique est généralement modélisée par une cinétique d'ordre 1.

2.2.6.d Conclusion

Les modèles appropriés relatifs aux réactions biochimiques devraient au moins permettre la **dégradation séquentielle de plusieurs composés**.

Au niveau de la réaction de dégradation, un modèle cinétique d'ordre 1 avec variabilité spatiale des constantes réactionnelles est à favoriser. Le choix d'une cinétique de Monod semble seulement raisonnable si les paramètres du modèle sont disponibles. Du fait de leur utilité sur le terrain pour mettre en évidence l'activité de la biodégradation, il semble judicieux de prendre en compte les produits finaux de la dégradation tels que les ions chlorures. La prise en compte de différents accepteurs d'électrons et de plusieurs processus concomitants (avec inhibition/compétition) pour la dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques nécessite un modèle conceptuel plus complexe.

Nex [68], par exemple, a proposé un modèle mathématique pour les chloroéthènes basé sur des cinétiques hyperboliques adaptées pour prendre en compte :

- ◆ le caractère séquentiel de la déchloration réductrice (jusqu'à l'éthène),
- ◆ plusieurs mécanismes de dégradation : oxydation sous conditions aérobies, réduction sous conditions dénitrifiantes, sous conditions sulfato-réductrices et sous conditions méthanogènes,
- ◆ plusieurs conditions Redox (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2),
- ◆ la production de chlorures,
- ◆ la compétition entre tous les accepteurs d'électrons (inorganiques et organo-chlorés le cas échéant) pour capter les électrons libérés par l'oxydation du donneur d'électrons (COD),
- ◆ la compétition entre tous les donneurs d'électrons (COD et organo-chlorés le cas échéant) pour l'accès aux sites réactionnels des enzymes oxygénases pour le mécanisme d'oxydation aérobie.

Le modèle résultant peut ainsi être très complexe et poser des problèmes numériques ardu. Les techniques les plus souvent utilisées pour cette résolution numérique sont décrites au chapitre 3.

3 ASPECTS NUMÉRIQUES GÉNÉRIQUES

Tous les modèles qui décrivent la mise en place de zones sources ainsi que les mécanismes d'atténuation naturelle conduisent finalement à l'obtention d'équations aux dérivées partielles associées à un ensemble de conditions initiales et aux limites. Il est, dans la plupart des cas, impossible de résoudre analytiquement ces équations. L'ingénieur est ainsi amené à développer des méthodes numériques qui permettent d'aboutir à une solution discrète approchée de la solution réelle, qui converge vers la solution exacte lorsque les pas d'espace et de temps utilisés tendent vers 0. Le problème est, évidemment, que les ressources informatiques ne sont pas illimitées et qu'une discrétisation spatiale et temporelle adaptée au problème posé doit être choisie a priori.

Les équations présentées dans le chapitre précédent sont des équations non linéaires aux dérivées partielles du second ordre de type mixte : les équations (1), (7) et (8) sont généralement de types paraboliques et deviennent hyperboliques dans le cas d'un flux de masse purement convectif. Dans la plupart des cas, la mise en œuvre de ces modèles mathématiques nécessite une résolution numérique qui est plus ou moins sophistiquée selon le type d'équation.

3.1 Aperçu sur les schémas numériques

Pour présenter cet aperçu des schémas numériques, il faut d'abord distinguer deux grandes classes d'équations aux dérivées partielles : les équations paraboliques/elliptiques (associées à des problèmes de transport diffusif) et les équations hyperboliques (qui apparaissent avec des transferts de masse qui sont à convection dominante).

Pour résoudre une équation parabolique/elliptique, deux grandes classes de schémas numériques sont utilisées : la méthode des **différences finies** (DF) et la méthode des **éléments finis** (EF). Une autre classe de schémas basés sur la méthode des **volumes finis** (VF) est aussi utilisée : elle peut se voir comme une extension des schémas aux différences finies sur des mailles non rectangulaires.

De nombreux codes numériques existent sur le marché. Par exemple, dans le domaine de l'hydrogéologie, un des logiciels de simulation le plus répandu pour décrire l'écoulement de l'eau souterraine est MODFLOW développé par le United States Geological Survey, qui est fondé sur la méthode des différences finies [59]. Combinés avec ce code de calcul, un grand nombre de codes numériques (de type monophasique) tels que PMPATH [18], MT3D [93], MOC3D [50], MT3DMS [94], ont été développés pour décrire le transport de solutés dans l'eau souterraine. La principale difficulté dans l'utilisation de ces codes est de comprendre leur structure afin de les adapter à ses propres besoins et d'évaluer leurs possibilités et leurs limites.

La méthode des différences finies

La méthode des différences finies est la méthode numérique la plus employée pour résoudre les équations aux dérivées partielles. Elle est employée depuis plus de 50 ans et a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et numériques. L'Annexe IV présente quelques développements sur le principe de cette méthode.

La méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis constitue l'autre grande famille de schémas numériques adaptés à la résolution des équations aux dérivées partielles. Appliquée tout d'abord à des problèmes de mécanique des structures, elle a connu un développement important depuis 1960. Cette méthode a également fait l'objet d'une abondante littérature (Annexe IV).

3.2 Quelques éléments sur l'évolution des méthodes numériques

Discretisation d'une équation elliptique/parabolique

Les méthodes classiques permettent, pour un écoulement monophasique eau, le calcul soit d'une charge piézométrique moyenne par maille pour les différences finies, soit d'une charge piézométrique aux nœuds du maillage pour les éléments finis. Les vitesses d'écoulement sont ensuite déterminées à l'aide de la loi de Darcy. Mais ce calcul des vitesses à partir des hauteurs piézométriques peut conduire à des résultats numériquement inacceptables pour des milieux très hétérogènes.

La méthode des éléments finis mixtes apporte une réponse à ce type de problème en approchant simultanément la charge piézométrique et la vitesse. D'un point de vue numérique, cette technique est plus robuste que les éléments finis classiques [65]. Concernant les différences finies, les champs de vitesse obtenus par les éléments finis mixtes dans le cas d'un pompage dans un milieu homogène sont plus précis [2, 64].

Schémas adaptés aux problèmes de transferts à convection dominante

Les méthodes présentées précédemment ne sont pas adaptées pour traiter une équation hyperbolique (autrement dit à convection dominante). Ainsi dans le cas d'un écoulement multiphasique en l'absence de la capillarité, les transferts sont raides et les fronts d'infiltration peuvent alors être décrits à l'aide des caractéristiques. Les méthodes lagrangiennes qui sont spécialement conçues pour résoudre ce type d'équation calculent la solution par projection le long des caractéristiques. Ces dernières permettent d'utiliser des pas de temps relativement grands.

D'autres méthodes basées sur la méthode des caractéristiques ont été développées pour résoudre les équations de type convection-dispersion, qui sont classées sous la catégorie « Eulériennes-Lagrangiennes ». Parmi celles-ci, on trouve les méthodes ELLAM (Eulerian-Lagrangian Localized Adjoint Method) [26] et MMOC (Méthode des Caractéristiques Modifiées) [15].

Parallèlement aux schémas d'approche lagrangienne ou euléro-lagrangienne, une nouvelle classe de schémas a été développée : les schémas dits TVD (Total Variation Diminishing). Les schémas TVD préservent la monotonie, autrement dit, ils évitent l'apparition d'oscillations de la solution au voisinage du front. La notion de schéma TVD a été introduite par Harten [43].

Les fondements théoriques des méthodes TVD ne sont disponibles que pour les problèmes monodimensionnels scalaires, autrement dit le problème hyperbolique du premier ordre. L'équation hyperbolique du premier ordre est une équation qui pose de gros problèmes de stabilité ou de diffusion numérique (Annexe V). L'équation de convection-dispersion qui apparaît constamment dans les mécanismes d'atténuation naturelle des organo-chlorés tend vers cette équation hyperbolique lorsque le terme convectif est prédominant. Si le schéma n'est pas TVD, la solution est oscillante au niveau du front si la taille des mailles est trop grande.

Parallèlement aux problèmes d'oscillations, la plupart des schémas créent une diffusion numérique sans aucune commune mesure avec la diffusion physique du phénomène. Actuellement, de nombreux travaux portent sur la mise au point de schémas qui évitent les oscillations (schémas TVD) et la diffusion numérique pour des critères les moins contraignants possibles. Des schémas utilisant des différences finies et des éléments finis ont été développés pour la résolution de ces équations de transport à convection dominante. Ainsi l'introduction dans les différences finies d'un schéma décentré amont [70] permet d'obtenir une approximation stable, mais avec une importante diffusion numérique au niveau du front. Pour palier ce problème, des schémas d'ordre supérieur plus précis dans la discrétisation du front et non oscillants [40, 43, 80, 88] ont été développés. Ainsi dans le code de calcul MT3D (qui est associé au code MODFLOW pour résoudre l'hydrodynamique de nappe), l'utilisateur dispose dorénavant de différentes méthodes pour résoudre l'équation de convection dont une méthode TVD s'appuyant sur l'algorithme ULTIMATE [56].

D'autres schémas utilisent une approximation polynomiale discontinue de la solution [89]. Les flux numériques convectifs sont obtenus en résolvant un problème de Riemann aux points de discontinuité : autrement dit ces flux sont calculés en utilisant les concentrations amont. Dans ces schémas, la solution est stabilisée par le biais d'un limiteur de pente. Cette étape permet de redistribuer les concentrations dans un élément afin de supprimer les oscillations.

Dans le cas de la discrétisation d'une équation de convection-diffusion, il est utilisé classiquement un nombre adimensionnel (**nombre de Péclet**), reliant vitesse moyenne interstitielle, coefficient de dispersion et taille caractéristique du maillage, défini par :

$$Pe \equiv \frac{U \Delta x}{D} \quad (36)$$

Pe	nombre de Péclet [-]
U	vitesse moyenne interstitielle [$L T^{-1}$]
Δx	taille caractéristique du maillage [L]
D	coefficient de dispersion [$L^2 T^{-1}$]

Dans les schémas conventionnels, ce nombre de Péclet ne doit pas excéder 2 sous peine de diffusion numérique excessive.

En ce qui concerne le terme convectif, il est souvent employé une discrétisation explicite de ce terme. En effet, pour un même pas de temps, les schémas explicites permettent une meilleure approximation du front de concentration que les schémas implicites. Mais, la discrétisation temporelle explicite impose pour la stabilité de la solution le respect d'un critère basé sur le **nombre de Courant** (dénommé couramment CFL) et défini par :

$$CFL \equiv \frac{U \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (37)$$

CFL	nombre de Courant
U	vitesse moyenne interstitielle [$L T^{-1}$]
Δt	pas de temps adopté [T]
Δx	taille caractéristique du maillage [L]

En revanche, le respect du critère de Courant n'empêche pas l'apparition du phénomène de diffusion numérique : dans le cas de la discrétisation d'une équation de convection pure par un schéma différence finie amont explicite en temps, plus le CFL est petit (autrement dit pour un pas d'espace fixé, plus Δt est petit), plus la diffusion numérique sera grande. L'annexe V présente avec plus de détails ce problème crucial de la modélisation numérique.

3.3 Linéarisation des équations aux dérivées partielles

Une des grosses difficultés pour résoudre les équations (7) et (8), qui décrivent l'écoulement et le transport des composés dans un système multiphasique, concerne la linéarisation du système d'équations. La forme discrétisée de ces systèmes d'équations peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{A}^{n+1} \cdot \mathbf{X}^{n+1} = \mathbf{F} \quad (38)$$

$\mathbf{A}^{n+1}$	matrice obtenue après discrétisation de l'équation aux dérivées partielles par une méthode numérique du type différences finies ou éléments finis
$\mathbf{X}^{n+1}$	vecteur des variables primaires (appelées également inconnues) définies dans chaque maille
$\mathbf{F}$	vecteur dont les coefficients sont fonction des termes de type puits/sources, des variables primaires au temps t^n et des conditions aux limites

La matrice $\mathbf{A}^{n+1}$ est exprimée au temps t^{n+1} car les coefficients dépendent fortement des variables primaires (saturation, pression, fractions massiques,...) par l'intermédiaire des relations constitutives (perméabilités relatives, pressions capillaires).

Les méthodes de linéarisation de ce type d'équations sont des méthodes itératives : la **méthode de Picard** (ou méthode de point fixe) et la **méthode de Newton-Raphson**. Le principe consiste à estimer une valeur de $\mathbf{X}^{n+1}$ pour calculer $\mathbf{A}$ et résoudre l'équation (38). Après résolution, on vérifie que la solution $\mathbf{X}^{n+1}$ est égale à l'estimation à une tolérance près. Une analyse détaillée des méthodes de linéarisation est présentée en Annexe IV.

La méthode de Newton-Raphson, qui nécessite le calcul de plusieurs dérivées de matrices, a l'avantage de converger de façon quadratique lorsqu'on se situe au voisinage de la solution [54]. Les différentes méthodes de linéarisation ont été comparées surtout dans le cadre de la résolution de l'équation de Richards, équation qui décrit l'écoulement dans la zone non-saturée. Dans ce contexte, Paniconi et Putti [69] ont montré que la méthode de Newton-Raphson peut être très sensible aux conditions initiales. Pour remédier à ce problème, ils proposent de coupler la méthode modifiée de Picard avec la méthode de Newton-Raphson. La méthode modifiée de Picard est utilisée pour les premières itérations et ensuite celle de Newton-Raphson lorsque la solution est proche.

A une itération donnée, un système linéaire du type $\mathbf{A} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{F}$ doit être résolu. Cette résolution se fait par le biais d'une méthode de résolution du vecteur d'inconnues $\mathbf{X}$ ou solveur. Deux types de solveurs sont distingués, les **solveurs directs et itératifs**. Pour les méthodes directes, on aboutit à la solution exacte (aux erreurs de troncatures près) en un nombre fini d'opérations. Les méthodes les plus connues sont celles de Gauss, de Lu et de Choleski. Dans les méthodes itératives, il est calculé une suite de vecteurs $\mathbf{X}_n$ qui converge vers la solution. Dans ces méthodes un critère de convergence est défini pour obtenir une bonne approximation de la solution exacte. Les méthodes les plus classiques sont les méthodes de Jacobi, de Gauss Seidel, SOR (Successive Over-Relaxation), avec sa variante SSOR (Symmetric Successive Over-Relaxation) et de type gradient conjugué avec préconditionnement.

Dans le passé, les méthodes directes n'étaient intéressantes que pour les problèmes de petite taille (car elles nécessitaient le stockage de toute la matrice). Elles ont été supplantées par la classe des solveurs itératifs à base de gradient conjugué préconditionné. Il faut noter cependant les progrès récemment obtenus avec les solveurs directs.

4 DÉMARCHE PROPOSÉE POUR SÉLECTIONNER UN OUTIL DE CALCUL

La Figure 12 présente la démarche à suivre pour sélectionner l'outil de calcul approprié en fonction du problème à modéliser. A partir de la schématisation du problème, elle comprend trois étapes successives :

- ◆ **étape 1 : analyse des fonctionnalités nécessaires au modèle physique**, en sélectionnant dans un premier temps celles liées à l'écoulement des phases et dans un second temps celles relatives au transport des composés (dissolution, volatilisation, biodégradation) ;
- ◆ **étape 2 : choix du modèle physique** en combinant les deux types de fonctionnalités. Pour chacun des modèles, la liste des paramètres nécessaires est décrite ;
- ◆ **étape 3 : choix de l'outil de calcul** en fonction du modèle physique sélectionné (à partir d'une liste minimale proposée de codes numériques ou solutions analytiques disponibles présentée en Annexe II).

Le choix d'un modèle physique peut varier en fonction de l'échelle de modélisation. Par conséquent, le prestataire sera amené à envisager la mise en œuvre d'un ou plusieurs outils de calcul, éventuellement combinés.

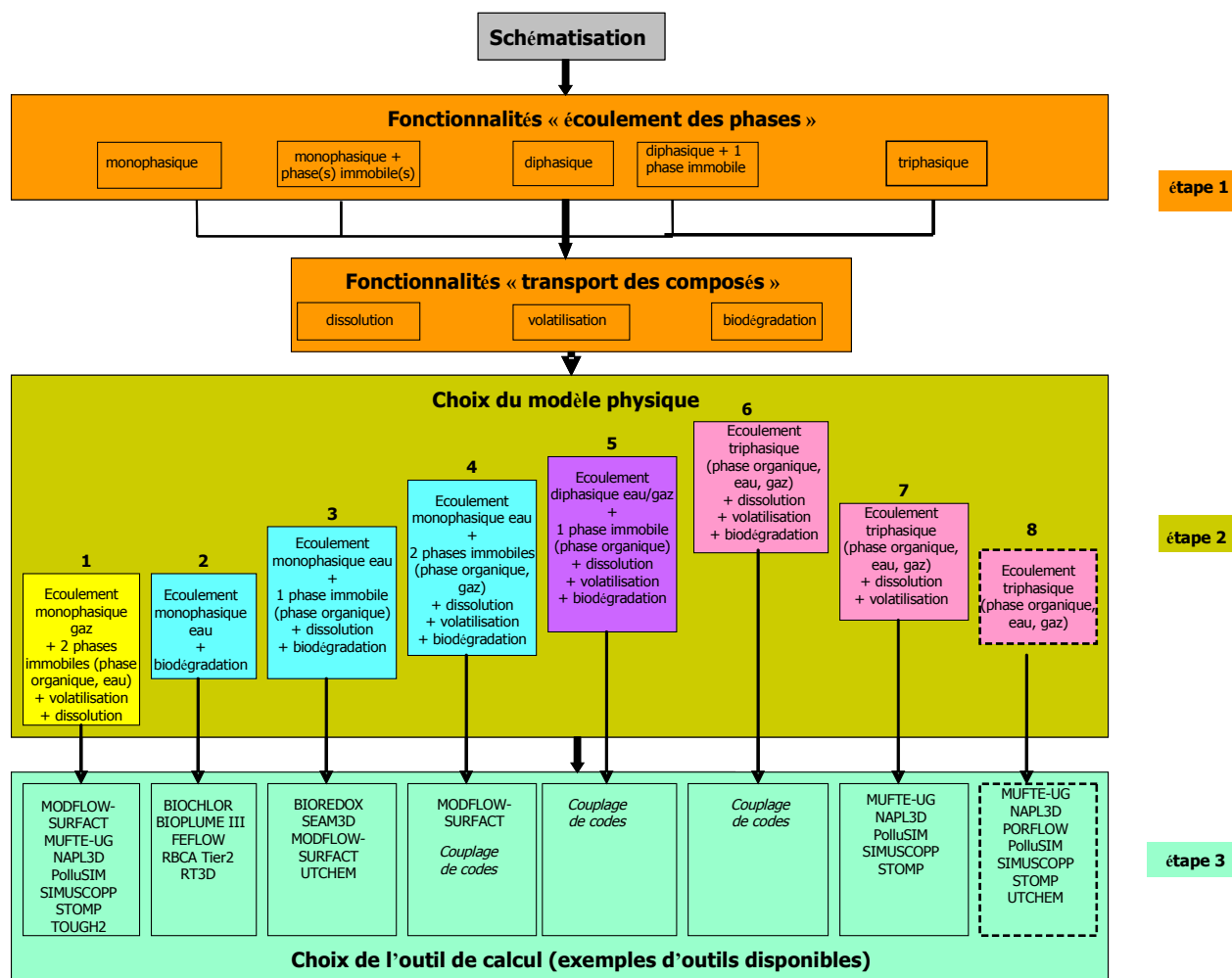


FIGURE 12 – LOGIGRAMME « CHOIX DE L'OUTIL DE CALCUL »

4.1 Etape 1 : fonctionnalités du modèle physique

4.1.1 Fonctionnalités « écoulement des phases »

Cinq classes de fonctionnalités associées à l'écoulement des phases (eau, gaz, phase organique) sont proposées :

- ◆ écoulement monophasique (eau ou gaz),
- ◆ écoulement monophasique avec présence d'une ou deux phases immobiles⁷ (eau, gaz ou phase organique),
- ◆ écoulement diphasique (eau/phase organique, phase organique/gaz ou eau/gaz),
- ◆ écoulement diphasique avec présence d'une troisième phase immobile,
- ◆ écoulement triphasique (eau/phase organique/gaz).

N.B. : dans de nombreux cas de sites pollués, où l'épaisseur de l'aquifère est de l'ordre du décimètre, la compressibilité des phases aqueuse et organique peut être négligée. En revanche, la compressibilité de la matrice poreuse est souvent prise en compte dans la description de l'écoulement di- ou triphasique. Ceci s'avère surtout nécessaire dans le cas d'une nappe captive afin de pouvoir représenter la variation temporelle de l'eau emmagasinée.

4.1.2 Fonctionnalités « transport des composés organo-chlorés aliphatiques »

La discrimination des fonctionnalités de transport se fait par les 3 mécanismes suivants : dissolution, volatilisation, biodégradation (à minima la déchloration réductrice séquentielle).

Il est sous-entendu que les mécanismes de transport physico-chimiques, tels que la convection, la dispersion, la diffusion et la sorption font partie des fonctionnalités minimales requises.

⁷ Le terme immobile est ici relatif à la convection des phases fluides (fonctionnalité écoulement). Une phase immobile peut néanmoins migrer dans le milieu poreux sous l'influence d'autres mécanismes (diffusion, ...)

4.2 Etape 2 : choix du modèle physique

Le choix du modèle physique dépend des **possibilités de découplage entre les diverses fonctionnalités d'écoulement et de transport**. Le choix des fonctionnalités est en principe fondé sur l'expertise des données de terrain et sur les objectifs de l'étude.

A partir de la matrice des fonctionnalités écoulement/transport et d'une analyse des situations typiques de sites à modéliser, il est proposé **8 modèles physiques** dont les fonctionnalités sont décrites dans le logigramme de la Figure 12.

Pour chacun des modèles, la zone source peut être de type monocomposé ou multicomposés.

Modèle physique 1

Le modèle physique 1 correspond au transport monophasique du gaz en zone non saturée en présence de deux phases immobiles (eau, phase organique) avec prise en compte de la volatilisation de composés organo-chlorés aliphatiques (Figure 13). La volatilisation comprend le transfert de masse entre la phase organique immobile et le gaz mobile et éventuellement entre l'eau à saturation irréductible et le gaz.

Ce modèle concerne donc la volatilisation d'une zone source à saturation résiduelle dans la zone non saturée.

Il pourra être utilisé, par exemple, pour simuler un procédé de dépollution de type extraction sous vide (« venting ») ou un mouvement convectif de gaz induit par des conditions particulières.

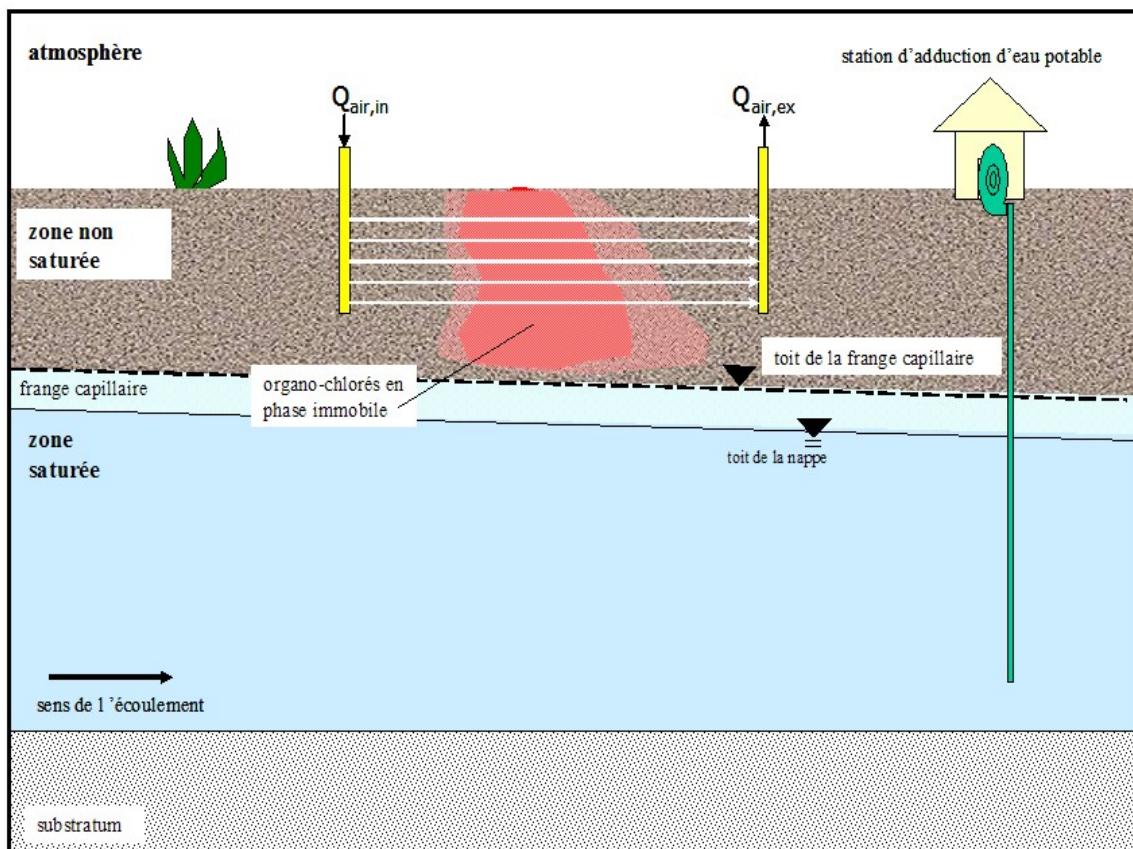


FIGURE 13 – MODÈLE PHYSIQUE 1

Modèle physique 2

Le modèle physique 2 comprend un écoulement monophasique de la phase eau (zone saturée) associé au transport couplé à la biodégradation des organo-chlorés (figure 14).

Ce modèle est dédié à la quantification de l'atténuation naturelle d'un panache de composés organo-chlorés dissous dans la nappe en faisant deux hypothèses :

- le transfert de masse entre la phase eau et la phase gaz (volatilisation) à travers la frange capillaire peut être négligé ;
- les concentrations dans l'eau en sortie de la zone source (phase organique) sont supposées constantes sur la durée des simulations. Les conditions permettant de dissocier le panache du fonctionnement de la zone source ne sont pas prises en compte. La question essentielle est la valeur de la concentration utilisée comme condition à la limite amont du panache, qui dépend elle-même des conditions dans la zone source.

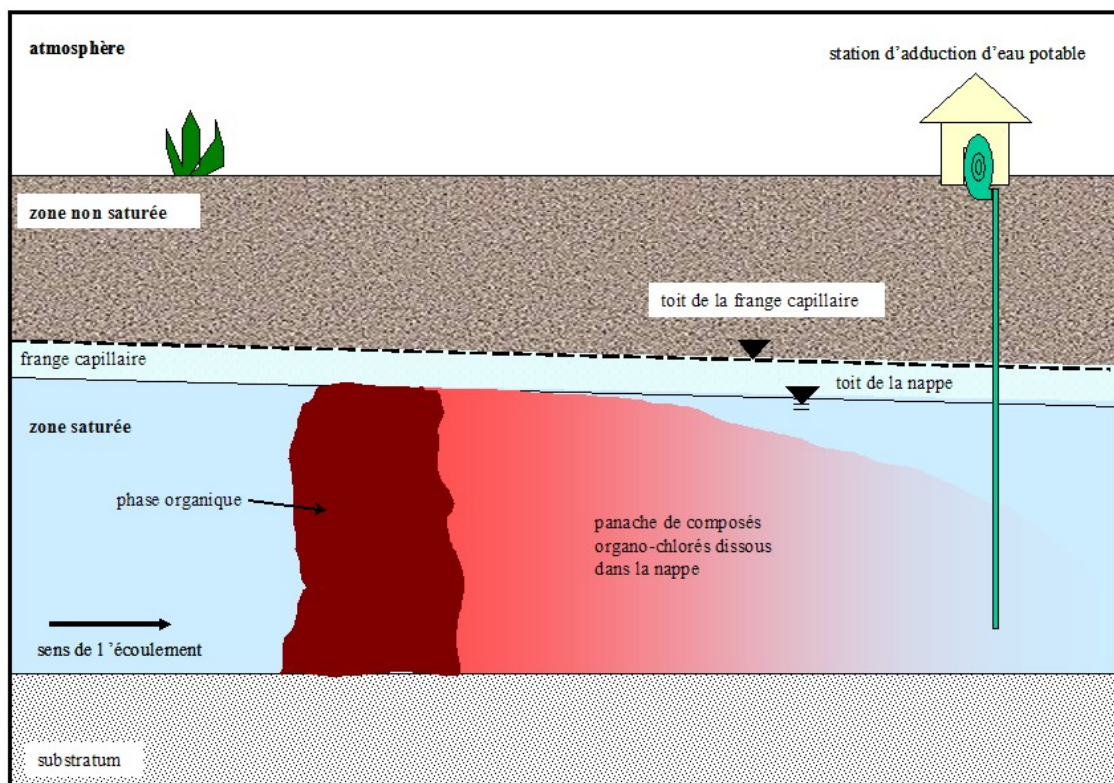


FIGURE 14 – MODÈLE PHYSIQUE 2

Modèle physique 3

Le modèle physique 3 comprend (Figure 15) :

- ▲ pour les fonctionnalités d'écoulement :
 - un écoulement monophasique de la phase eau (zone saturée),
 - une phase organique immobile (à saturation résiduelle) présente dans la zone saturée,
- ▲ le transport couplé à la dissolution et à la biodégradation.

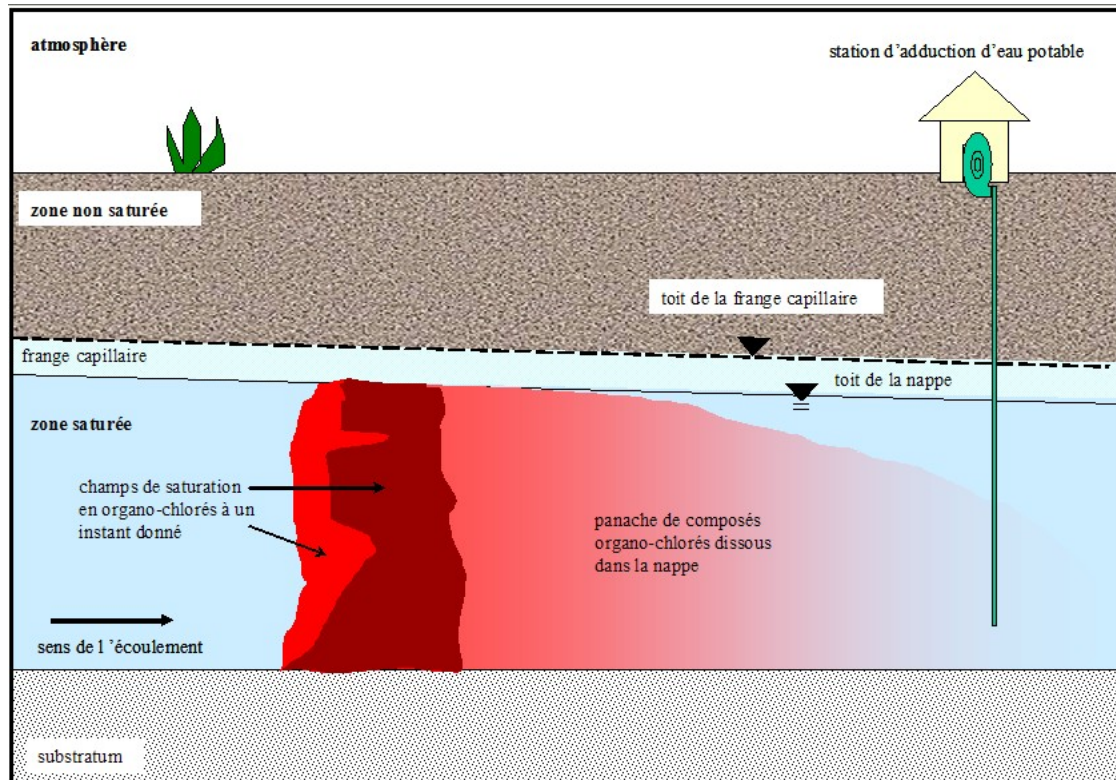


FIGURE 15 – MODÈLE PHYSIQUE 3

La prise en compte explicite de la phase organique immobile se fait à deux niveaux :

- ▲ dans le calcul du champ d'écoulement de l'eau souterraine au niveau de la zone source à travers une perméabilité relative de l'eau en système diphasique eau/phase organique ;
- ▲ au travers du mécanisme de dissolution, mécanisme sélectif et progressif, qui génère à terme des concentrations variables en organo-chlorés en fonction de la composition du mélange dans la zone source et des hétérogénéités (modèle équilibre local, modèle non-équilibre local).

Ce modèle prend à la fois en compte la dissolution de la zone source et l'atténuation naturelle du panache dissous (soumis à la biodégradation). Par hypothèse, la volatilisation est négligée (non prise en compte de la zone non saturée).

Modèle physique 4

Le modèle physique 4 comprend (Figure 16) :

- ▲ pour les fonctionnalités d'écoulement :
 - un écoulement monophasique de la phase eau,
 - une phase organique immobile présente dans la zone saturée et dans la zone non saturée,
 - une phase gaz immobile (zone non saturée),
- ▲ des fonctionnalités complètes pour le transport : dissolution, volatilisation, biodégradation.

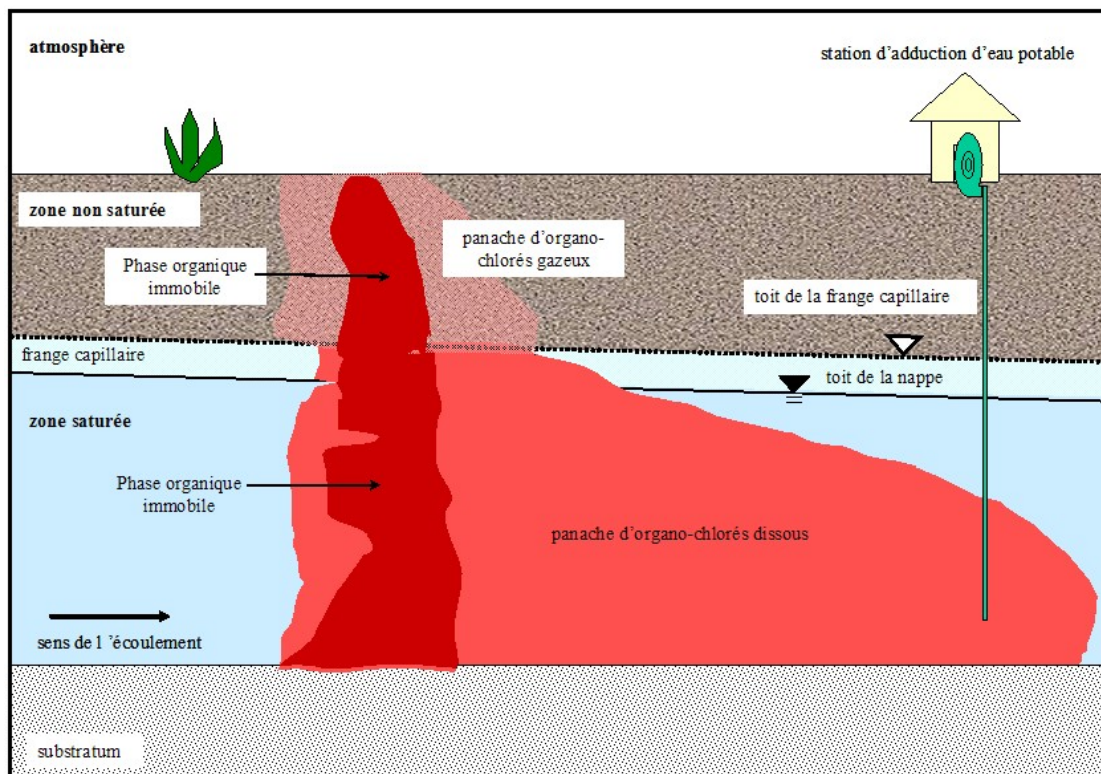


FIGURE 16 – MODÈLE PHYSIQUE 4

La volatilisation concerne les échanges eau/gaz et phase organique/gaz. Le transport de gaz en zone non saturée est uniquement diffusif (pas de convection).

Ce modèle s'intéresse à l'ensemble des mécanismes d'atténuation d'une zone source une fois sa mise en place effectuée (ce qui est le cas sur la grande majorité des sites faisant l'objet de diagnostic de pollution), en faisant l'hypothèse que la phase gaz peut être considérée comme immobile.

Modèle physique 5

Le modèle physique 5 comprend (Figure 17) :

- ▲ pour les fonctionnalités d'écoulement :
 - un écoulement diphasique eau/gaz,
 - une phase organique immobile présente dans la zone saturée et dans la zone non saturée,
- ▲ des fonctionnalités complètes pour le transport : dissolution, volatilisation, biodégradation.

A la différence du modèle 4, ce modèle prend en compte l'écoulement de la phase gazeuse, ce qui permet de simuler par exemple l'influence du battement de la nappe sur les transferts nappe/zone non saturée ou le transport convectif de gaz dans la zone non saturée.

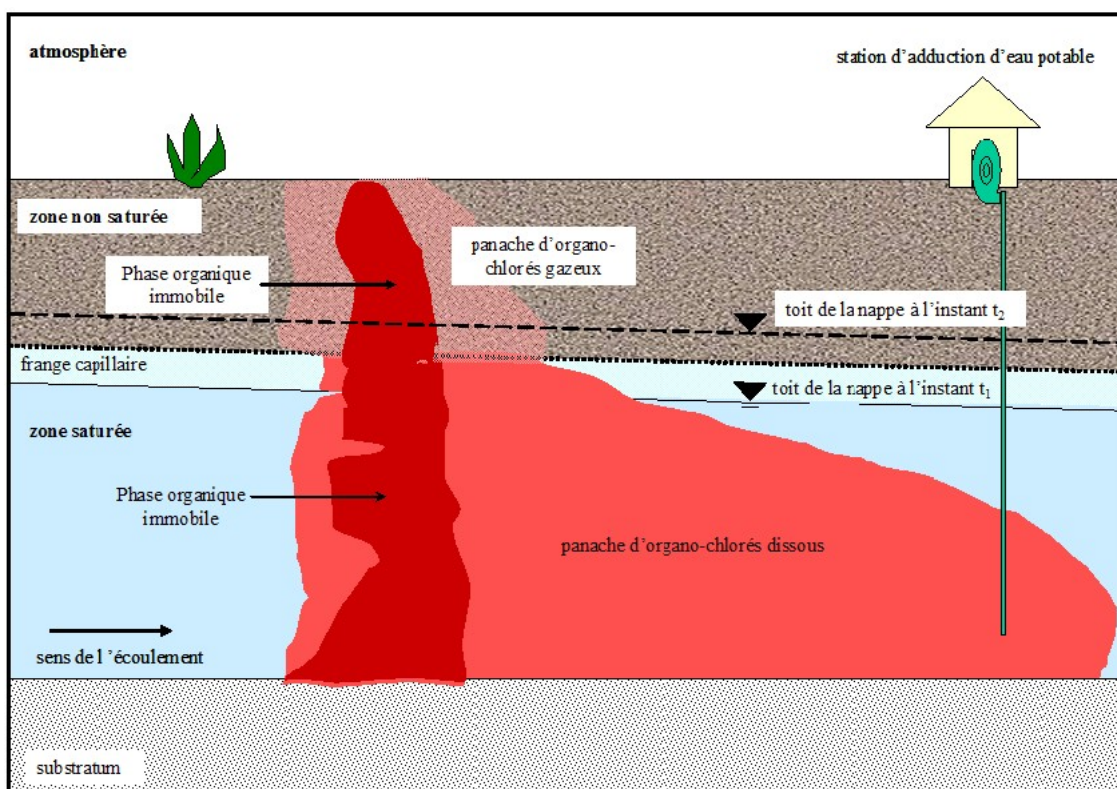


FIGURE 17 – MODÈLE PHYSIQUE 5

Modèle physique 6

Le modèle physique 6 représente le modèle « complet » : trois phases mobiles associées à l'ensemble des fonctionnalités relatives au transport : dissolution, volatilisation, biodégradation (Figure 18).

Ce modèle permet de simuler la mise en place de zones sources (mono- ou multicomposés) dans les zones non saturée et saturée et l'atténuation des panaches d'organo-chlorés dissous et gazeux.

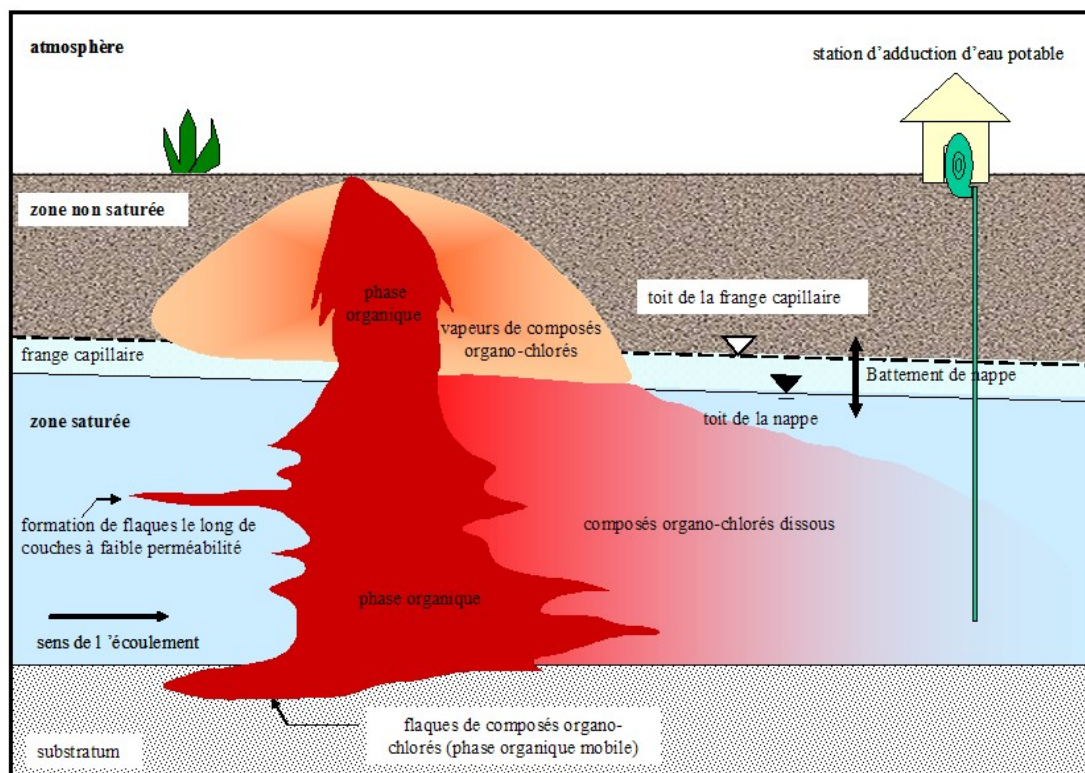


FIGURE 18 – MODÈLES PHYSIQUES 6 ET 7

Il permet d'étudier simultanément trois aspects :

- la connaissance de la géométrie initiale des zones sources en zones saturée et non saturée, et des champs de saturation associés ;
- le devenir des zones sources : saturations, concentrations en organo-chlorés dissous (zone saturée) et gazeux (zone non saturée) au droit des zones sources ;
- la prédiction de l'évolution spatio-temporelle des panaches de composés dissous et gazeux.

Modèle physique 7

Le modèle physique 7 comprend les mêmes fonctionnalités que le modèle physique 6 excepté la biodégradation (Figure 18).

Ce modèle correspond donc à une situation particulière du cas « complet » dans laquelle la biodégradation des composés organo-chlorés aliphatiques n'intervient pas ou peut être négligée vis-à-vis des autres mécanismes d'atténuation naturelle.

Modèle physique 8

Le modèle physique 8 ne comprend que des fonctionnalités relatives à l'écoulement des phases (3 phases mobiles).

Ce modèle est dédié à la mise en place de la zone source en zones non saturée et saturée (Figure 19). Il sert à prédire l'extension de la zone source, la profondeur atteinte par la phase organique et le champ de saturation associé.

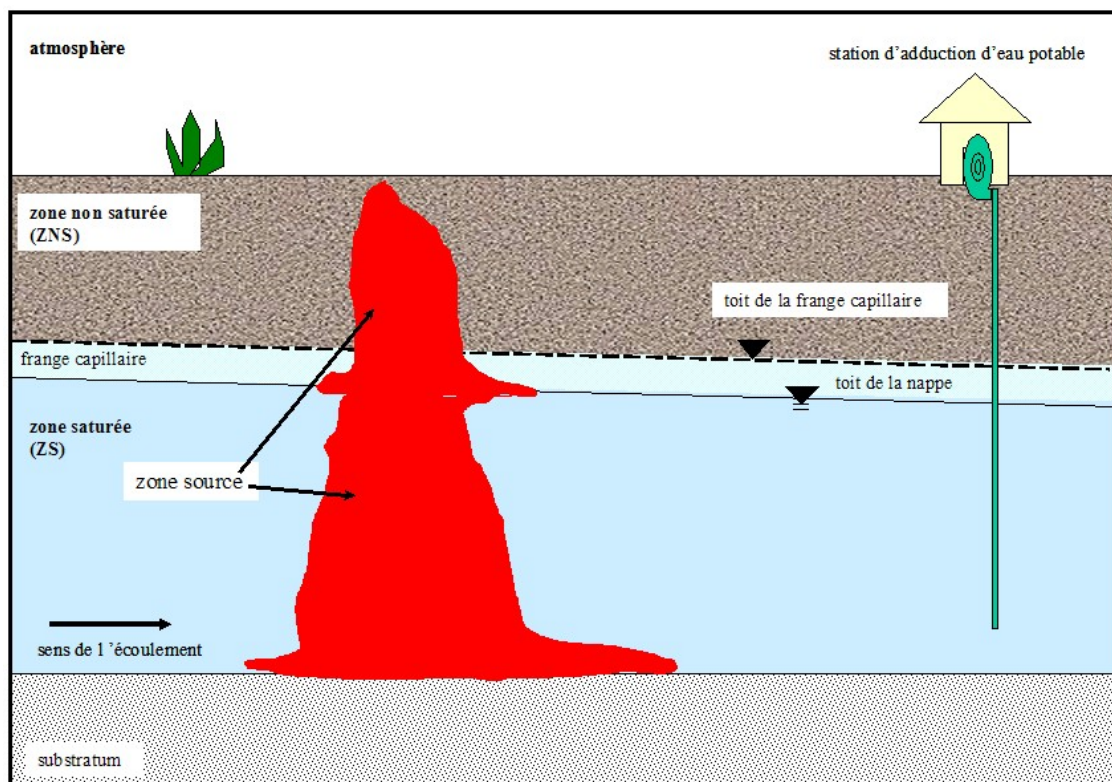


FIGURE 19 – MODÈLE PHYSIQUE 8

4.3 Etape 3 : exemples d'outils de calcul disponibles

Une liste minimale⁸ des outils de calcul disponibles pour simuler le devenir des organo-chlorés dans les aquifères est présentée en Annexe II. Au vu de la finalité de ce guide méthodologique, cette liste a été restreinte à des codes/solutions analytiques commerciaux ou universitaires présentant des particularités intéressantes et aisément accessibles aux bureaux d'études. Afin de pouvoir facilement comparer les codes/solutions analytiques décrits, le tableau de l'Annexe II présente très succinctement les fonctionnalités « écoulements des phases » et « transport des composés » ainsi que quelques spécificités remarquables.

Les aspects numériques (techniques de résolution, type de discrétisation, etc.) sont des critères de choix supplémentaires (se reporter au chapitre 3).

Modèle physique 1

Les codes de calcul disponibles qui contiennent les fonctionnalités du modèle physique 1 sont notamment : MODFLOW-SURFACT, MUFTE, NAPL3D, PolluSIM, SIMUSCOPP, STOMP et TOUGH2.

Modèle physique 2

Les outils de calcul disponibles sont entre autres BIOCHLOR pour les solutions analytiques et BIOPLUMEIII, FEFLOW, RBCA Tier2 ou RT3D parmi les codes numériques.

Modèle physique 3

A la différence du modèle physique 2, la présence d'une phase immobile (phase organique) dans la zone saturée de l'aquifère nécessite une fonctionnalité supplémentaire des codes de calcul, à savoir la dissolution de la phase organique.

Actuellement, les codes de calcul commercialisés permettant la modélisation appropriée de ce schéma sont en nombre limité : BIOREDOX, MODFLOW-SURFACT, SEAM3D et UTCHEM. Le code RT3D pourrait également prendre en compte toutes les fonctionnalités du modèle physique 3, mais après développement d'un module externe « dissolution » dans une interface « ouverte ».

Modèle physique 4

Par rapport au modèle physique précédent, la présence de deux phases immobiles (phase organique et phase gazeuse) avec transfert de masse entre la nappe et la zone non saturée exige des fonctionnalités supplémentaires concernant le transfert de masse entre l'eau et le gaz (volatilisation) et le transport diffusif des composés organo-chlorés dans le gaz (supposé immobile en zone non saturée).

Le choix des codes de calcul disponibles est très limité. Il semble que le logiciel MODFLOW-SURFACT dispose de l'ensemble de ces fonctionnalités.

Modèles physiques 5 et 6

Actuellement, aucun code ne semble disponible pour modéliser ces modèles physiques. Un couplage entre différents codes est donc nécessaire ici.

⁸ La recherche des outils de calcul disponibles effectuée dans le cadre du programme MACAOH ne peut être qualifiée d'exhaustive. A ce titre, la liste d'outils proposés est qualifiée de minimale.

Modèle physique 7

Les fonctionnalités requises sont prises en compte dans les codes triphasiques tels que MUFTE-UG, NAPL3D, PolluSIM, SIMUSCOPP et STOMP. La biodégradation étant la seule fonctionnalité distinguant les modèles 6 et 7, il convient de noter que cette fonctionnalité est très discriminante pour le choix des outils de calcul.

Modèle physique 8

Les fonctionnalités requises sont prises en compte dans les codes d'écoulement triphasiques tels que MUFTE-UG, NAPL3D, PolluSIM, PORFLOW, SIMUSCOPP, STOMP et UTCHEM.

4.4 Données nécessaires

Les données nécessaires à la mise en œuvre des modèles décrits au chapitre 4.2 sont recensées dans le Tableau 2. Les différents modes d'acquisition des paramètres sont présentés de façon synthétique dans le Tableau 3.

Paramètres	Modèle1	Modèle2	Modèle3	Modèle4	Modèle5	Modèle6	Modèle7	Modèle8
Pétrophysique, relations pression capillaire/saturation et perméabilité relative/saturation⁹								
Conductivité hydraulique	(X)	X	X	X	X	X	X	X
Porosité totale	X	X	X	X	X	X	X	X
Porosité cinématique		X	X	X	X	X	X	X
Relations pression capillaire / saturation eau-gaz					X	X	X	X
Relations pression capillaire / saturation eau-phase organique						X	X	X
Relations pression capillaire / saturation gaz/phase organique						X	X	X
Relations perméabilité relative / saturation eau-gaz	X			X	X	X	X	X
Relations perméabilité relative / saturation eau-phase organique			X	X	X	X	X	X
Relations perméabilité relative / saturation gaz-phase organique	X				X	X	X	X
Saturation résiduelle en phase organique	X		X	X	X	X	X	X
Saturation irréductible en eau	X		(X)	X	X	X	X	X
Saturation résiduelle en gaz	X			X	X	X	X	X
Densité de la phase organique					X	X	X	X
Viscosité de la phase organique						X	X	X
Densité de la phase gazeuse	X			X	X	X	X	X
Dispersion, diffusion, tortuosité								
Dispersivité zone source (α_T)		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	
Dispersivité panache (α_L , α_T)		X	X	X	X	X	X	
Diffusion moléculaire dans l'eau pour chaque composé	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	
Diffusion moléculaire dans l'air pour chaque composé	X			X	X	X	X	
Tortuosité	X			X	X	X	X	
Thermodynamique multi-composés								
Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique	X		X	X	X	X	X	
Masse molaire de chaque composé	X		X	X	X	X	X	
Solubilité de chaque composé	X		X	X	X	X	X	
Pression de vapeur saturante de chaque composé	X			X	X	X	X	
Constante de Henry de chaque composé	X			X	X	X	X	
Coefficient d'échange pour la dissolution	(X)		X	X	X	X	X	
Coefficient d'échange pour la volatilisation	X			X	X	X	X	
Coefficient de partage sol/eau	(X)	X	X	X	X	X	X	
Fraction de carbone organique		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	

⁹ Le choix pertinent des pressions capillaires indépendantes n'est pas abordé dans le présent document, celui-ci dépendant des propriétés du système étudié. Il en est de même pour la façon de construire les pressions capillaires triphasiques à partir des pressions capillaires diphasiques, en l'absence de mesures effectuées en conditions triphasiques : plusieurs choix sont possibles qui dépendent également du système étudié.

Paramètres	Modèle1	Modèle2	Modèle3	Modèle4	Modèle5	Modèle6	Modèle7	Modèle8
Biodégradation								
Ordre 0								
Vitesse de dégradation de chaque composé		X	X	X	X	X		
Ordre 1								
Vitesse de dégradation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Monod								
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Constante de demi-saturation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Monod + transport du carbone organique et des accepteurs d'électrons inorganiques								
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Constante de demi-saturation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Monod + prise en compte de la biomasse								
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Constante de demi-saturation de chaque composé		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Taux de croissance et de dégénérescence de la biomasse dans les sols		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Taux de croissance et de dégénérescence de la biomasse dans l'eau		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)		
Variables								
Pression dans la phase eau (piézométrie)		X	X	X	X	X	X	X
Pression dans la phase gazeuse	(X)			(X)	(X)	(X)	(X)	X
Saturation en phase organique	X		X	X	X	X	X	X
Concentrations dans la phase eau	(X)	X	X	X	X	X	X	
Concentrations dans la phase gaz	X			X	X	X	X	
Flux gazeux à l'interface sol/atmosphère	(X)			(X)	(X)	(X)	(X)	

**TABLEAU 2 - PARAMÈTRES ET VARIABLES NÉCESSAIRES DANS LES MODÈLES
(X: TOUJOURS NÉCESSAIRE ; (X) NÉCESSAIRE POUR CERTAINES SITUATIONS)**

Des indications concernant l'acquisition et l'interprétation des données de terrain sont proposées dans les Guides méthodologiques MACAOH :

- « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères »
- « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

5 LES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAVAIL DE MODÉLISATION

L'objectif de ce chapitre est de présenter succinctement les principales étapes du travail de modélisation, avec quelques indications sur des difficultés classiquement rencontrées, de façon à mieux percevoir l'intérêt des recommandations décrites au chapitre 6. Il ne s'agit en aucune façon d'un « traité de modélisation », par ailleurs inexistant.

De manière générale, la modélisation se déroule en plusieurs étapes :

- ◆ **schématisation du problème** : définition de la géométrie du modèle, identification des mécanismes avec leur formulation mathématique (équations de bilans au sein du domaine, valeurs des divers paramètres physiques, ...), conditions aux frontières du domaine (conditions aux limites), conditions initiales,
- ◆ **construction du modèle numérique** proprement dit, c'est-à-dire transcription de la formulation mathématique dans le code numérique retenu. Des choix propres à la modélisation numérique sont alors à faire : maillage, choix des schémas numériques approximant le problème mathématique, choix des pas de temps, ...
- ◆ **mise en œuvre du modèle** : calage, étude de sensibilité, simulations prévisionnelles.

5.1 Schématisation du problème

Après le choix du modèle physique, et avant d'entreprendre la construction du modèle numérique proprement dit, il est essentiel d'effectuer l'inventaire de l'ensemble des informations disponibles et de réfléchir aux différents aspects du problème (géométrie exacte du domaine, conditions aux limites, ...).

5.1.1 Géométrie du domaine

Une question importante est celle de **l'étendue du domaine** à prendre en compte au niveau de la discrétisation en espace. Il n'y a pas toujours, en effet, de limites naturelles qui définissent de manière indiscutable le domaine d'étude. Par exemple, il faut se donner une distance de garde en amont de la source, dans le cas d'une modélisation impliquant la zone source, pour éviter toute « fuite numérique » par diffusion à travers la limite amont du domaine.

Une autre question est celle du **nombre de dimensions** à prendre en compte, sachant que la « dégradation » d'un modèle 3D en un modèle 2D n'est pas toujours facile à justifier. Pour une modélisation 3D, il faut se méfier des effets néfastes d'un sous-dimensionnement dans l'une quelconque des 3 directions principales :

- ◆ dans la direction de l'écoulement d'abord, pour être sûr de pouvoir suivre l'évolution du panache (extension et atténuation sur le long terme, 10, 20 ans ou plus) sur une distance conséquente ;
- ◆ dans la direction transverse à l'écoulement aussi, pour éviter tout confinement artificiel de l'écoulement qui pourrait empêcher la dispersion transversale du panache. Le modélisateur vérifiera donc que les concentrations dans les mailles latérales restent très faibles ;
- ◆ dans la direction verticale, enfin, en modélisant l'aquifère sur toute son épaisseur pour permettre à une phase organique plus dense que l'eau d'atteindre éventuellement le substratum lorsque cette fonctionnalité est requise.

5.1.2 Mécanismes mis en jeu

L'application du logigramme présenté en Figure 12 permet de définir les fonctionnalités requises pour chacun des modèles. Des simplifications pourraient être envisagées, en fonction d'aspects quantitatifs qui n'auraient pas à être pris en compte.

Suivant les circonstances, par exemple, le modélisateur pourra réduire l'étude numérique envisagée à la seule zone non saturée ou la seule zone saturée, ce qui permettra de diminuer le nombre de mécanismes mis en jeu et d'orienter le modélisateur vers tel code plutôt que tel autre. Si la pollution est limitée à la seule zone non saturée sous la forme d'une zone source à saturation résiduelle, il ne sera peut-être pas nécessaire de tenir compte de la dissolution dans l'eau (sauf en cas de recharge significative) et pas nécessaire non plus d'utiliser un code multiphasique. A contrario, en l'absence de cible dans la zone non saturée et lorsque les échanges zone saturée/zone non saturée sont négligeables, le modélisateur pourra négliger les mécanismes de volatilisation/diffusion vers la zone non saturée et un code monophasique eau pourra suffire.

En outre, les aspects quantitatifs permettent souvent de négliger a priori certains mécanismes par rapport à d'autres. Ainsi, concernant la diffusion moléculaire en général, le modélisateur pourra souvent négliger la diffusion effective des divers composés en phase liquide mais jamais en phase gazeuse, sachant qu'un coefficient de diffusion en phase gazeuse est au moins 1000 fois plus important qu'un coefficient de diffusion en phase liquide.

5.1.3 Conditions aux limites et initiales

Le domaine d'étude ayant été circonscrit et les principaux mécanismes ayant été identifiés, il importe de porter une grande attention sur les conditions limites physiques du modèle qui n'est pas un milieu fermé mais un milieu qui échange en général de la matière (voire de la chaleur) avec le milieu extérieur. Ce milieu extérieur se résume la plupart du temps en trois régions distinctes qui sont l'atmosphère (située à la limite supérieure du modèle) et les deux régions non modélisées de l'aquifère, situées respectivement en amont et en aval de la zone polluée. Les conditions aux limites retenues doivent reproduire correctement la physique de l'écoulement et du transport de masse dans le domaine extérieur à la limite considérée. Malheureusement, certains codes numériques ne permettent pas de prendre en compte avec souplesse tous les cas de figures. Ainsi, dans la pratique, certaines difficultés apparaissent, en particulier pour la prise en compte de la condition amont dans la nappe ou de l'échange avec l'atmosphère.

Les conditions aux limites peuvent varier dans le temps, par exemple la recharge de la nappe, la source de pollution, ... Il est aussi nécessaire de définir les conditions initiales du problème, de façon à obtenir une formulation mathématique complète du problème à traiter. S'il s'agit de prédire le futur à partir de la situation connue à l'instant de l'étude, le problème essentiel est celui de la caractérisation des champs de saturation, concentration dans la nappe, ... Si l'objectif est de comprendre l'historique de la pollution de la nappe, une observation directe des conditions initiales de l'étude (plusieurs années en arrière par exemple) n'est pas possible. Les conditions initiales doivent être reconstruites par calage en s'aidant du modèle (en l'utilisant par exemple avec diverses conditions initiales, ...) et des informations, le plus souvent parcellaires, disponibles à l'époque du démarrage de la simulation et de la situation contemporaine observée, que l'on doit reproduire au mieux.

5.2 Construction du « modèle numérique »

5.2.1 Maillage

La précision du résultat numérique dépend directement du maillage choisi. Le choix des paramètres du maillage est donc crucial.

Le maillage sera construit sur le domaine en respectant au mieux la réalité géologique sous-jacente. Certains modèles offrent la possibilité de suivre précisément celle-ci en utilisant un maillage de type non structuré. Dans tous les cas, la discrétisation grossière en Z devra être en accord avec les stratifications naturelles observées, chaque strate étant ensuite subdivisée en plusieurs mailles de manière à homogénéiser la taille en Z de l'ensemble des mailles et à limiter les erreurs dans le calcul des transmissivités verticales. De même, une strate géologique très fine mais aux propriétés très différentes de ses voisines devra également être subdivisée (trois mailles ou plus) pour limiter les erreurs dans le calcul des transmissivités.

Au-delà de cette contrainte liée à la réalité géologique, et en faisant abstraction des limitations dues au temps de calcul lié à un trop grand nombre de mailles, le modélisateur pourra le plus souvent adopter l'idée simplificatrice que le maillage n'a besoin d'être raffiné qu'au voisinage de la source (surtout) et des panaches (dans une moindre mesure), dans le cas de simulations impliquant ceux-ci. Ceci est justifié a priori par le fait que la dispersion physique du panache s'accroît avec le temps et qu'il n'est donc plus nécessaire de juguler autant la dispersion numérique loin de la source. La validité du maillage final devra, de toutes manières, être confortée a posteriori par un test dit de convergence « sous raffinement de maillage » consistant à montrer qu'une simulation réalisée avec un maillage plus fin (dans la zone suspecte) donne bien des « résultats semblables ». Il faudra, en parallèle, s'assurer de la convergence « sous raffinement du pas de temps », ce qui pourra être très sensible dans le cas de déplacement de fronts très raides (en saturation ou concentration). Il faudra aussi s'entendre sur le terme « résultats semblables », la meilleure « grandeur test » étant celle recherchée en priorité par le décideur : temps de vie de la source, extension maximale du panache ou concentration à tel ou tel endroit de l'aquifère, ... Des recommandations seront données dans ce sens dans le chapitre 6.

5.2.2 Paramètres physiques

La liste des paramètres physiques nécessaire à la mise en œuvre d'un modèle est présentée dans le Tableau 2. Outre les difficultés de caractérisation (non évoquées dans le présent guide), des difficultés supplémentaires s'ajoutent parfois pour leur prise en compte dans le modèle numérique. Elles sont de deux ordres :

- ◆ les fonctions mathématiques proposées par l'outil de calcul ne correspondent pas à celles voulues pour certaines propriétés physiques. C'est assez souvent le cas, par exemple, pour les propriétés d'écoulement multiphasiques comme les courbes de perméabilités relatives ou de pressions capillaires ;
- ◆ la possibilité de faire varier ces fonctions avec la variable d'espace n'est pas toujours disponible, ce qui ne permet pas de prendre en compte certaines hétérogénéités.

5.2.3 Paramètres numériques

Les paramètres numériques de fonctionnement d'un modèle sont en général fournis par défaut et n'apparaissent pas forcément dans le jeu de données. Ceux-ci peuvent affecter grandement la qualité de la solution, voire empêcher d'en obtenir une (instabilités numériques). Il sera donc parfois nécessaire d'imposer certains paramètres, ou de vérifier au moins les valeurs par défaut utilisées par le modèle.

En amont de ces choix, se pose la question de la **méthode de résolution** elle-même. Les **méthodes directes** seront privilégiées à chaque fois que cela sera possible, c'est-à-dire presque toujours avec un maillage 2D, plus difficilement en 3D avec des maillages supérieurs à quelques dizaines de milliers de mailles. En dernier ressort, c'est le temps de calcul qui permettra de prendre la décision. Ces temps de calcul deviendront vite rédhibitoires avec la prise en compte d'une physique trop riche (modèle thermodynamique complet) ou la prise en compte de nombreux composés par phase.

Les **méthodes semi-directes** du type gradient conjuguées seront utilisées dans tous les cas d'importance moyenne, pour lesquels il faudra utiliser le préconditionneur adéquat (matrice symétrique on non, etc ...). Ces méthodes sont en général paramétrables et il conviendra de s'assurer de la bonne valeur des paramètres choisis pour le type de problème à résoudre.

Quant aux **méthodes itératives**, de type relaxation et autres, elles seront réservées aux cas très lourds, 3D avec prise en compte d'une physique exhaustive et de nombreux composés (> 6 ou 7) sur un maillage de plus de 500 000 mailles.

Outre les **critères de convergence** purement numériques comme le calcul du **résidu**, le **bilan instantané** ou le **bilan cumulé**, la plupart des codes offrent la possibilité de piloter dynamiquement le pas de temps à l'aide des seuils de variations (minimales et maximales) de grandeurs locales comme la pression, la saturation, la concentration, etc. Par exemple, si la saturation en eau varie de plus de 50% dans une maille au cours du pas de temps, le pas de temps suivant sera divisé par un facteur à préciser et, inversement, si la saturation en eau varie de moins de 10%, le pas de temps suivant sera multiplié par un autre facteur (à préciser également) sauf si une autre grandeur, plus restrictive, commande de le maintenir ou de le diminuer encore.

Des simulations pourront ne plus avancer en temps à cause d'un bilan instantané local ne satisfaisant pas les critères de convergence. Il conviendra alors de diminuer le pas de temps en conséquence ou/et de relâcher le seuil de tolérance mais pas au-delà d'un certain seuil, compatible avec la précision souhaitée. De même, des simulations pourront ne pas aboutir sur le très long terme à cause de bilans cumulés défaillants. Dans ce dernier cas, multiplier les pas de temps n'arrangera en général rien et le seuil de tolérance devra être relâché.

5.3 Mise en œuvre du modèle

La mise en œuvre d'un modèle implique plusieurs étapes et bien souvent de nombreux allers et retours entre elles. La phase dite de « calage » rejoint le problème de l'initialisation et donne lieu à une première étude de sensibilité, spécialement sur les paramètres les moins bien connus. Ce n'est que lorsque l'état initial et le comportement aux temps courts du modèle donnent toute satisfaction que l'on passe aux simulations aux temps longs. Suivant le temps de calcul effectif de la première simulation aux temps longs (souvent plusieurs décennies) et suivant l'analyse des résultats obtenus, un certain nombre de simulations complémentaires seront effectuées, soit dans le but d'encadrer les résultats de cette première simulation soit dans celui d'éclairer son interprétation.

5.3.1 Stratégie de calage

La phase dite de « calage » consiste à effectuer un certain nombre d'allers et retours entre les « données d'entrée méconnues » et les « résultats » du modèle, le but étant d'estimer ces données d'entrée sur la base d'un accord a posteriori entre les « résultats » du modèle et les « mesures de terrain » correspondantes. Deux exemples :

- ◆ la pression ne peut pas être imposée partout et, compte tenu des conditions aux limites du problème, la pression en divers endroits du domaine (mesurable sur le terrain et contrôlable dans le modèle) dépendra à la fois de la géométrie des couches (supposée bien connue par exemple) et des propriétés de celles-ci (supposées méconnues par exemple). Dans ce cas, les conductivités hydrauliques seront donc ajustées de manière à « caler », c'est-à-dire à restituer, la « piézométrie » observée sur le terrain ;
- ◆ si l'on dispose de données de concentration en polluants, mesurées en divers endroits en aval de la source, il sera possible de chercher à restituer celles-ci en jouant avec le ou les paramètres sensibles mais en restant toujours dans une fourchette de valeurs crédibles (cf. données laboratoire ou littérature). Dans ce dernier cas, si la thermodynamique est bien établie (volatilisation, dissolution), il faudra chercher à ajuster « en moyenne » les valeurs de concentrations mesurées, en jouant sur la diffusion effective ou la dispersivité, et sans négliger l'influence d'hétérogénéités qui ne seraient pas bien prises en compte.

5.3.2 Etude de sensibilité

L'étude de sensibilité aux divers paramètres du modèle fait partie intégrante du travail de modélisation et sa mise en œuvre commence dès l'étape de calage précédemment décrite, de manière à caler le modèle sur des paramètres méconnus mais « sensibles ». Il est d'ailleurs tout aussi intéressant d'identifier les paramètres peu ou pas sensibles, ce qui conduit à simplifier le modèle et à économiser du temps de calcul d'un côté (écoulement polyphasique, par exemple) pour l'utiliser sur un autre (thermodynamique multi-composés, par exemple).

L'autre aspect de l'étude de sensibilité est de mettre en correspondance les « incertitudes sur les données » avec les « incertitudes sur les résultats », de manière à susciter d'éventuelles mesures de terrain complémentaires, ou de manière à fournir des résultats finaux avec des fourchettes de confiance bien chiffrées. Il faut prendre garde que l'incertitude sur l'estimation d'une grandeur donnée à un endroit donné variera également avec le temps, l'incertitude allant généralement croissant avec celui-ci.

5.3.3 Simulations prévisionnelles

Une simulation prévisionnelle est généralement une simulation sur une longue durée avec la prise en compte de la totalité des phénomènes et paramètres identifiés comme sensibles aux échelles de temps ou d'espace concernées par l'étude. Toute simulation prévisionnelle doit être accompagnée de simulations complémentaires qui entreront dans le cadre de l'étude de sensibilité précédemment décrite,

quantifiant l'incidence des incertitudes en « entrée » sur les « observables » (concentration en polluant à tel endroit de l'aquifère par exemple). Une autre catégorie de simulations complémentaires est bien souvent requise : elles consistent à simuler le même scénario mais avec des modélisations « physiques » tronquées de manière à mettre en évidence le poids de chacun des mécanismes et l'importance (ou non) de leur couplage. Ces « simulations d'interprétation » sont très importantes et devraient toujours figurer, idéalement, au côté de la simulation de référence dans une étude de modélisation.

6 RECOMMANDATIONS SUR LES CONDITIONS DE RÉALISATION DES PRESTATIONS DE MODÉLISATION

6.1 Objectifs

Le processus décisionnel aboutissant à la réalisation d'une prestation de modélisation est présenté sur le logigramme de la Figure 20.

Ce processus décisionnel et les recommandations qui lui sont associées fixent les conditions minimales requises pour que la modélisation réponde aux objectifs fixés (cahier des charges) par un donneur d'ordre. Les recommandations pourront servir :

- ▲ au donneur d'ordre, pour vérifier l'adéquation des moyens mis en œuvre par un prestataire avec les objectifs du cahier des charges ;
- ▲ au prestataire, pour expliciter et justifier clairement sa démarche et ses choix, dans le cadre d'une offre technique en réponse à une consultation, puis pour la réalisation de la prestation et la rédaction du rapport.

S'agissant d'un domaine mettant en œuvre des compétences techniques pointues dans de nombreux domaines scientifiques, il apparaît important de souligner que ce guide méthodologique, et en particulier les recommandations présentées dans ce chapitre, ne peuvent se substituer aux compétences et à l'expertise du prestataire ou du donneur d'ordre. Il n'existe pas en effet, à ce jour, d'algorithme d'intelligence artificielle permettant d'assurer une mise en œuvre automatique d'un travail de modélisation.

Comme cela a été résumé dans les chapitres précédents, des incertitudes nombreuses interviennent dans la mise en œuvre de la modélisation. Ces incertitudes sont liées :

- ▲ à la qualité et l'exhaustivité des données pour la schématisation (erreurs de mesure, absence de méthode fiable, coût élevé de l'acquisition des données, nombre limité de points de mesure, ...),
- ▲ à l'absence de modèles descriptifs acceptables à une échelle de description raisonnable sur le plan pratique (les modèles mathématiques retenus pour modéliser le transport dans un système hétérogène aussi complexe qu'un milieu naturel ne sont que des approximations pouvant conduire à des représentations très grossières s'ils sont utilisés de manière inappropriée, c'est-à-dire hors de leur domaine de validité),
- ▲ à la qualité des approximations numériques utilisées (choix des schémas numériques, choix du maillage, ...).

Dans ce contexte, il n'apparaît pas possible de définir une « norme » de modélisation garantissant un degré de qualité connu à l'avance. Par exemple, il n'est pas possible de fixer a priori un nombre minimal de mailles assurant une « bonne qualité » d'une simulation numérique. A l'inverse, il est possible d'affirmer qu'une simulation proposée avec un seul maillage ne permet pas de conclure sur la bonne ou mauvaise convergence de la solution obtenue vers la solution exacte du problème (seule une analyse des résultats de plusieurs simulations réalisées avec des maillages différents permet de préciser l'influence du maillage sur le résultat). En conséquence, le guide méthodologique recommande une étude de sensibilité sur les paramètres numériques décrivant le maillage, conduisant in fine à un choix raisonnable du maillage utilisé pour l'exploitation du modèle.

Dans ce chapitre, un certain nombre de recommandations sont proposées permettant d'assurer une « **bonne pratique** » de modélisation, et, donc, offrant des garanties de qualité des résultats obtenus. Ces recommandations se sont appuyées en particulier sur le retour d'expérience des travaux menés dans le cadre de MACAOH (cf. Rapport final MACAOH « Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison »).

6.2 Logigramme « conditions de réalisation d'une prestation de modélisation »

Le logigramme décisionnel présentant les conditions de réalisation d'une prestation de modélisation est schématisé sur la Figure 20. Les principales étapes sont commentées ci-après.

Etape 1 : cahier des charges

Le cahier des charges élaboré par le donneur d'ordre comporte les objectifs de l'étude (étude d'impact, évaluation des risques, définition de scénarios de réhabilitation, dimensionnement de dispositifs de dépollution, ...). Il ne requiert pas de la part du donneur d'ordre d'actions de pré-étude ou d'analyse des données existantes. Celles-ci seront effectuées par les candidats et serviront à la rédaction de l'offre technique.

Etape 2 : schématisation initiale et élaboration de l'offre technique

Les candidats (prestataires consultés) effectuent une première schématisation du problème posé à partir des rapports d'études fournis par le donneur d'ordre dans le cadre de la consultation (et éventuellement à partir d'archives détenues par les prestataires). Les éléments minima indispensables à cette schématisation sont une esquisse géologique et hydrogéologique ainsi que des concentrations en polluants dans les sols, dans l'eau et/ou dans l'air.

A partir de cette schématisation, chaque candidat élabore une offre technique argumentée comportant :

- une première schématisation du problème (schématisation initiale),
- la définition des fonctionnalités de(s) l'outil(s) de calcul et un choix a priori de l'outil de calcul (ou des outils) qui sera(seront) mis en œuvre,
- le contenu détaillé des données complémentaires à acquérir et leur mode d'acquisition (investigations de terrain, essais et analyses en laboratoire, recherche bibliographique, ...),
- une description des éléments de mise en œuvre de la modélisation, notamment en tenant compte des recommandations proposées dans ce guide.

Etape 3 : choix d'un prestataire par le donneur d'ordre

Les candidats et le donneur d'ordre (dans le cadre de l'évaluation qu'il est amené à faire des offres), peuvent s'appuyer sur le logigramme de la Figure 12 qui permet de choisir, en fonction d'un certain nombre de critères, le ou les type(s) d'outil(s) de calcul les plus pertinents en fonction des objectifs de l'étude et des éléments connus caractérisant le site.

Etape 4 : acquisition et interprétation des données, mise à jour de la schématisation et choix définitif de(s) l'outil(s) de calcul

Une interprétation approfondie des données acquises est recommandée avant le démarrage des travaux de modélisation, afin de « dégrossir » le problème et fournir des ordres de grandeur de flux, de cinétiques ou de bilans de masse. Les outils à mettre en œuvre pourront être les équations de base utilisées classiquement pour les sites pollués (lois de Darcy, Fick, Raoult, ...), éventuellement des solutions analytiques (par exemple du transport 1D avec une cinétique de dégradation d'ordre 1, ...), voire des codes numériques avec une schématisation très grossière.

L'interprétation à l'aide d'outils analytiques des mécanismes d'atténuation naturelle de la zone source et des panaches pourra également s'appuyer sur les recommandations formulées dans les Guides méthodologiques MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source constituée dans les aquifères » et « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

A partir de cette interprétation des données, la schématisation sera mise à jour et le choix définitif de(s) l'outil(s) de calcul effectué. Plusieurs outils pourront être éventuellement nécessaires pour coupler des mécanismes ou simuler deux problématiques bien distinctes. Cette étape pourra faire appel à nouveau au logigramme de choix de l'outil de calcul.

Il est recommandé à ce stade de prévoir une réunion donneur d'ordre / prestataire de façon à valider les choix définitifs.

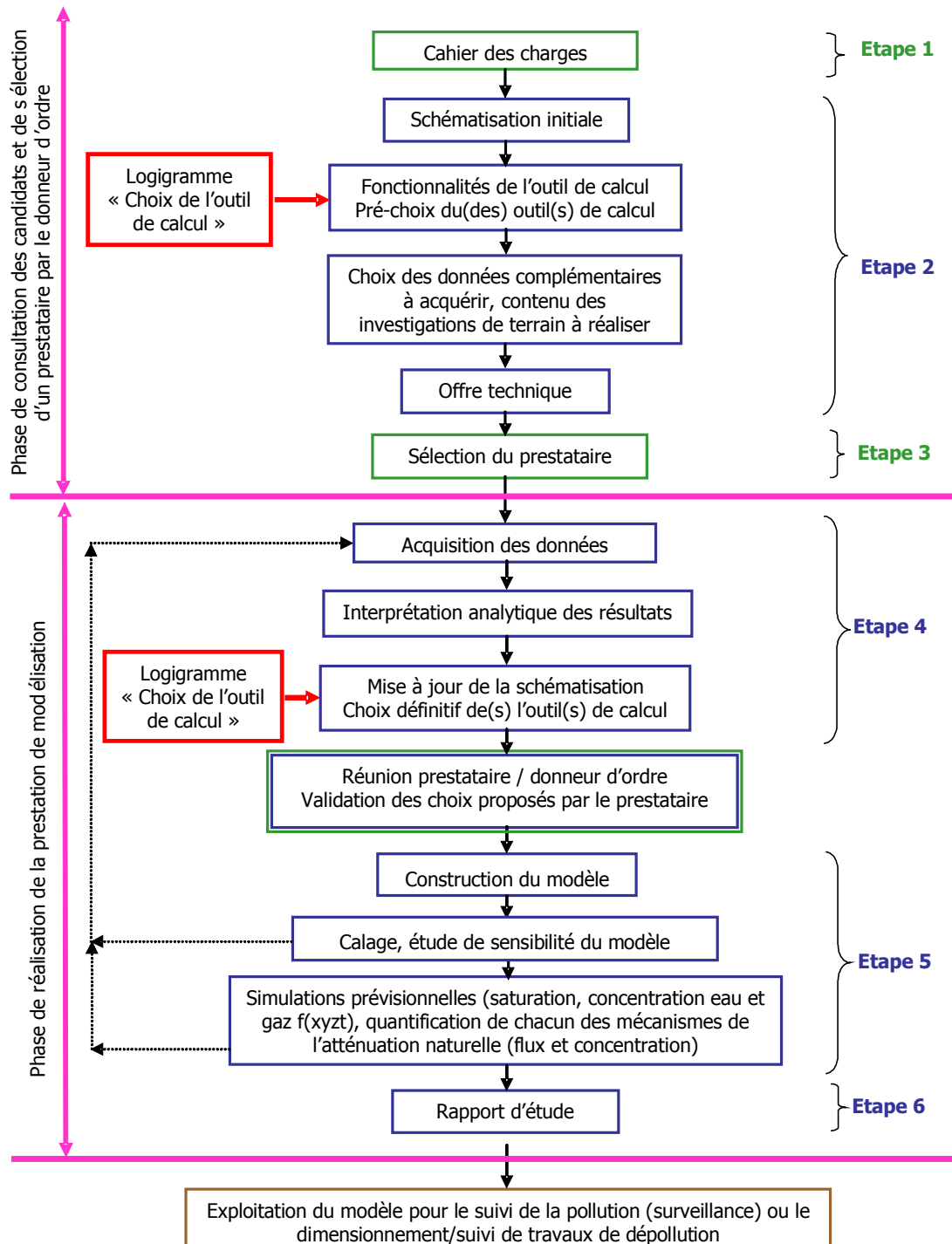


FIGURE 20 - LOGIGRAMME « CONDITIONS DE RÉALISATION D'UNE PRESTATION DE MODÉLISATION »
 (EN VERT : PRESTATIONS RÉALISÉES PAR LE DONNEUR D'ORDRE ;
 EN BLEU : PRESTATIONS RÉALISÉES PAR LE PRESTATAIRE ;
 EN MARRON : PRESTATION OPTIONNELLE RÉALISÉE PAR UN PRESTATAIRE)

Etape 5 : construction et mise en œuvre du modèle

A partir de la schématisation définitive, le modèle peut alors être mis en œuvre. Les travaux comprennent trois étapes principales : la construction du modèle, le calage et l'étude de sensibilité, les simulations prévisionnelles. En fonction des résultats du modèle, le prestataire sera éventuellement conduit à acquérir des données complémentaires.

Etape 6 : rapport d'étude

Le rapport d'étude comprendra une présentation argumentée de la schématisation, les données acquises, les outils de calcul utilisés ainsi que le contenu détaillé des travaux de modélisation.

Un exemple de mise en œuvre des étapes 4 et 5 de cette démarche est présenté en Annexe III.

Pour certaines étapes ou sous-étapes du logigramme, il est décrit ci-après un certain nombre de recommandations en vue :

- ◆ de garantir que la modélisation effectuée réponde aux objectifs de l'étude,
- ◆ d'assurer une « bonne pratique » de la modélisation, offrant donc des garanties de qualité des résultats obtenus.

6.3 Choix des données à acquérir (étape 2)

En fonction de la schématisation initiale retenue, les données à acquérir se traduisent en un certain nombre de paramètres physiques à introduire dans le modèle ainsi qu'en un certain nombre de variables qui serviront au calage du modèle.

Quatre classes de méthodes sont retenues :

- **mesures de terrain** (ce vocabulaire inclut les mesures sur site, mais aussi l'analyse en laboratoire d'échantillons prélevés sur site),
- **mesures par des expérimentations de laboratoire** (essais en colonne, ...),
- estimation à partir de **données disponibles dans la littérature**,
- **calage** par comparaison entre les résultats du modèle et des données de terrain (essentiellement hauteurs piézométriques, concentrations, saturations).

A partir d'une analyse des diverses méthodes disponibles, des possibilités de mise en œuvre et des coûts associés, les méthodes préconisées sont présentées dans le Tableau 3 sous forme « xx » (méthode à mettre en œuvre de préférence) ou « x » (méthode utilisable). Dans la mesure où les mesures de terrain, ou dans un degré moindre celles de laboratoire, sont pratiquement disponibles, elles sont à privilégier par rapport aux données de la littérature.

En ce qui concerne les données de la littérature, elles ne posent généralement pas de problèmes lorsqu'il s'agit, par exemple, des propriétés des fluides (densité, viscosité, pression de vapeur, ...) qui n'ont rien d'intrinsèque au site étudié.

Elles peuvent également être utilisées pour estimer les propriétés du milieu ou les cinétiques de certains mécanismes (dissolution, biodégradation, ...) sur le site considéré. Dans ce cas, il est recommandé d'effectuer une étude de sensibilité sur chacun des paramètres. C'est particulièrement vrai pour les propriétés d'écoulement multiphasiques, très coûteuses à obtenir, ou les paramètres liés à la biodégradation. En l'état des moyens raisonnablement disponibles à la date de rédaction de ce guide, de nombreux paramètres ont été mentionnés comme devant être estimés à partir de la littérature ou calés. Les paramètres concernant la biodégradation pourront cependant être estimés de façon analytique par la méthode des bilans de masse décrite dans le Guide méthodologiques MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

En ce qui concerne les paramètres obtenus par calage, des recommandations plus précises et spécifiques seront données plus loin.

Paramètres	Mesures terrain	Mesures de laboratoire	Données de la littérature	Données de calage	Commentaire
« xx » : méthode à mettre en œuvre de préférence			« x » : méthode utilisable		
Pétrophysique, relations pression capillaire/saturation et perméabilité relative/saturation					
Conductivité hydraulique	XX	X		X	Utiliser au maximum K terrain + calage avec les données piézomètres K labo utile pour mise en place de la phase organique ou modéliser les systèmes multicouches (K par couche). Mesures complémentaires parfois utiles : distribution verticale des débits (micromoulinet, ...)
Porosité totale	XX	X			Mesure en laboratoire si échantillon non déstructuré Porosité totale ouverte ¹⁰ (accessible à la convection et à la diffusion)
Porosité cinématique	XX				Terrain : traçage (formellement) Dans le cas d'une nappe libre, approximation de la porosité cinématique par défaut à l'aide du coefficient d'emménagement obtenu par essai de pompage
Relations pression capillaire / saturation eau-gaz		X	XX		Nécessaire pour les modèles des types 5 à 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Problème de la représentativité des données de la littérature : Bradford et al. [9, 10]. Attention : la mouillabilité peut être variable selon la lithologie
Relations pression capillaire / saturation eau-phase organique		X	XX		Nécessaire pour les modèles des types 6 à 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Problème de la représentativité des données de la littérature : Bradford et al. [9, 10]. Attention : la mouillabilité peut être variable selon lithologie
Relations pression capillaire / saturation gaz-phase organique		X	XX		Nécessaire pour les modèles des types 6 à 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Problème de la représentativité des données de la littérature : Bradford et al. [9, 10]. Attention : la mouillabilité peut être variable selon lithologie
Relations perméabilité relative / saturation eau-gaz		X	XX		Nécessaire pour les modèles 1 4 5 6 7 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Kr(S) nécessaire pour écoulement monophasique avec 1 phase immobile
Relations perméabilité relative / saturation eau-phase organique		X	XX		Nécessaire pour les modèles 3 à 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Kr(S) nécessaire pour écoulement monophasique avec 1 phase immobile
Relations perméabilité relative / saturation gaz-phase organique		X	XX		Nécessaire pour les modèles 1 5 6 7 8 (Figure 12). Grande sensibilité aux paramètres. Kr(S) nécessaire pour écoulement monophasique avec 1 phase immobile
Saturation résiduelle en phase organique		XX	X		Choix possibles : S_{or} pétrolier (pas d'instabilités gravitaires) / S_{or} après imbibition gravitaire (instabilités gravitaires, mais peut-être plus proches des conditions site réel (cf. guide méthodologique MACAOH « Caractérisation d'une zone source dans les aquifères »))
Saturation irréductible en eau	XX	X	X		
Saturation résiduelle en gaz		X	XX		
Densité de la phase organique	X		XX		
Viscosité de la phase organique	X		XX		
Densité de la phase gazeuse			XX		

¹⁰ S'il existe une différence sensible entre les deux porosités mesurées, c'est généralement l'indice d'un comportement potentiel du type double-milieu (par exemple macroporosité entre grains, micro-porosité à l'intérieur des grains, ou de certains grains comme des particules argileuses), et il peut être nécessaire de prévoir cette possibilité dans le modèle (la fonctionnalité double-milieu commence à être de plus en plus répandue : MOC3D, PolluSIM, ...).

Paramètres	Mesures terrain	Mesures de laboratoire	Données de la littérature	Données de calage	commentaire
Dispersion, diffusion, tortuosité					
Dispersivité zone source (α_T)				X	Petite échelle / panache. Intérêt pour les directions Y et Z.
Dispersivité panache (α_L , α_T)	XX		X	X	Terrain : traçage (formellement) Littérature : courbes dispersivité longitudinale apparente / distance injection/restitution Calage : à partir de la géométrie du panache d'organo-chlorés + modélisation (si modification saisonnière de la direction des écoulements par exemple)
Diffusion moléculaire dans l'eau pour chaque composé			XX		
Diffusion moléculaire dans l'air pour chaque composé			XX		Fonction de la température, pression, composition. Littérature : Reid et al. [78]
Tortuosité	X		X		1 valeur par niveau lithologique. Fonction de S si multiphasique, méthode semi-empirique. Littérature : Werner et al. [90].
Thermodynamique multi-composés					
Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique	XX				Variabilité spatiale au temps t Méthodes présentées dans le guide méthodologique MACAOH « Caractérisation d'une zone source »
Masse molaire de chaque composé			XX		
Solubilité de chaque composé		X	XX		Multicomposés : utilisation de la loi de Raoult en général, si besoin coefficient d'activité fonction de la température
Pression de vapeur saturante de chaque composé		X	XX		Fonction de la température et la pression
Constante de Henry de chaque composé		X	XX		Fonction de la température
Coefficient d'échange pour la dissolution	X		X	X	
Coefficient d'échange pour la volatilisation			X	X	
Coefficient de partage sol/eau	XX	X	X		Estimé à partir de foc (terrain) et Koc (littérature)
Fraction de carbone organique	XX				
Biodégradation					
Ordre 0					
Vitesse de dégradation de chaque composé	XX			X	Méthodes présentées dans le guide méthodologique MACAOH « Atténuation naturelle »
Ordre 1					
Vitesse de dégradation de chaque composé	XX			X	Méthodes présentées dans le guide méthodologique MACAOH « Atténuation naturelle »
Monod					
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé	XX		X	X	Méthodes présentées dans le guide méthodologique MACAOH « Atténuation naturelle »
Constante de demi-saturation de chaque composé	XX		X	X	Méthodes présentées dans le guide méthodologique MACAOH « Atténuation naturelle »
Monod + transport du carbone organique et des accepteurs d'électrons inorganiques					
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé			X	X	Nex [68]
Constante de demi-saturation de chaque composé			X	X	Nex [68]
Monod + prise en compte de la biomasse					
Vitesse maximale de dégradation de chaque composé			X	X	Nex [68]
Constante de demi-saturation de chaque composé			X	X	Nex [68]

Paramètres	Mesures terrain	Mesures de laboratoire	Données de la littérature	Données de calage	commentaire
Taux de croissance et de dégénérescence de la biomasse dans les sols			X	X	
Taux de croissance et de dégénérescence de la biomasse dans l'eau			X	X	
Variable					
Pression dans la phase eau (piézométrie)	XX				Piézométrie à un temps t, éventuellement chroniques piézométriques en différents points
Pression dans la phase gazeuse	XX				
Saturation en phase organique	XX				Déduits des concentrations dans les sols (cf. guide méthodologique MACAOH « Caractérisation d'une zone source dans les aquifères »)
Concentrations dans la phase eau	XX				
Concentrations dans la phase gaz	XX				
Flux gazeux à l'interface sol/atmosphère	XX				Chambre à flux à l'interface sol/atmosphère Piezair ou cannes gaz à différentes profondeurs sur un profil

TABLEAU 3 - PARAMÈTRES NÉCESSAIRES DANS LES MODÈLES, INDICATIONS SUR LEUR ACCESSIBILITÉ (MESURES DE TERRAIN, MESURES EN LABORATOIRE, LITTÉRATURE, CALAGE)
[« XX » : MÉTHODE À METTRE EN ŒUVRE DE PRÉFÉRENCE ; « X » : MÉTHODE UTILISABLE]

Ce tableau doit être compris comme une tentative de préciser les bonnes pratiques. Celles-ci résultent d'un compromis entre les méthodes existantes, celles qu'il n'est pas raisonnable d'envisager en routine dans ce type d'étude (difficultés techniques, coût, ...) et l'absence de méthodes fiables justifiant de s'appuyer sur des estimations de la littérature. Il est bien entendu que ce tableau est marqué historiquement et des pratiques nouvelles pourront apparaître rapidement.

Si d'autres choix sont proposés par le prestataire, il devra fournir l'argumentation en appui du choix effectué.

6.4 Mise à jour de la schématisation (étape 4)

A partir de l'interprétation des données acquises, le prestataire réalisera une mise à jour de la schématisation. Les principaux éléments de la schématisation sont :

- ◆ une description de la géométrie du domaine modélisé,
- ◆ la lithologie : géométrie et propriétés,
- ◆ les conditions aux limites : recharge, limites amont et aval, limites latérales, condition limite à la surface en contact avec l'atmosphère, conditions imposées dans les puits, description des modèles et paramètres pour les échanges nappe/rivière. Si certaines conditions aux limites ne sont pas implémentées directement dans le code numérique, il est recommandé d'indiquer la façon dont ces conditions sont approchées dans le code numérique (par exemple certains codes n'offrent pas une prise en compte directe des conditions de raccordement à l'atmosphère ou ne permettent pas directement des conditions aux limites conduisant à l'établissement de la nappe),
- ◆ les fonctionnalités prises en compte pour l'écoulement et le transport,
- ◆ les variables simulées (pressions, saturations, concentrations).

Il est recommandé de présenter les arguments qui sous-tendent la mise en place de la schématisation retenue. Un point spécifique de cet argumentaire concerne la prise en compte des hétérogénéités (milieu et polluant), lesquelles peuvent avoir des conséquences sur le choix du maillage (2D ou 3D par exemple), le type de formalisme mathématique à prendre en compte (équilibre local ou non-équilibre local, ...) le choix des techniques numériques, et sur le nombre de mesures à acquérir. S'il n'est pas souhaitable de fixer a priori le nombre de mesures nécessaires pour caractériser la variabilité spatiale du milieu ou de la pollution, il est par contre nécessaire que le prestataire précise le degré de connaissance qu'il a acquis sur cet aspect de la schématisation (par exemple, sur la variabilité verticale des concentrations en polluant dans les sols) et justifie les choix effectués. Il conviendra de préciser dans le rendu de l'étude les hypothèses et outils éventuels utilisés (par exemple des outils géostatistiques).

Cette étape de schématisation nourrie par les données complémentaires acquises dans le cadre de l'étude est essentielle pour faire le choix définitif de l'outil (ou des outils) de calcul.

6.5 Travaux de modélisation (étape 5)

6.5.1 Calage

Le « calage » correspond à la restitution de données mesurées par modification de certains paramètres du modèle. Les recommandations ci-dessous ont pour objet de clarifier la mise en œuvre et la restitution des calages effectués. Au minimum, deux situations génériques sont à envisager :

- ◆ les champs de concentration évoluent peu dans le temps à l'échelle de la décennie. L'hypothèse d'un champ de saturation constant peut être alors suffisante, ce qui permet d'effectuer des simulations moins lourdes, avantageuses pour le calage ;
- ◆ les concentrations évoluent à l'échelle de temps annuelle (démontrée par exemple par les mesures sur site) : dans ce cas une modélisation transitoire est nécessaire, ce qui impose d'estimer les conditions initiales historiques du site pour reconstituer la situation actuelle.

Dans les deux cas, le prestataire fournira les informations suivantes :

- ◆ **la procédure mise en œuvre,**
- ◆ **les critères retenus pour comparer les résultats du modèle et les données du site,** avec une discussion sur les critères retenus :
 - écoulement de la nappe en régime permanent : comparaison entre les hauteurs piézométriques mesurées et calculées,
 - écoulement de la nappe en régime transitoire : comparaison entre les hauteurs piézométriques mesurées et calculées, évolution dans le temps, notamment restitution des épisodes de crue ou des pompages,
 - transport des composés (dissous ou gazeux) : essentiellement comparaison avec les champs de concentration à un temps donné, éventuellement les champs de saturation,
- ◆ **les bilans de masse** (a minima bilan sur les masses d'eau ; bilan sur le polluant en cas de calage transport),
- ◆ **une discussion,** à partir des divers calculs effectués, **de l'incertitude** associée au choix des paramètres « calés »,
- ◆ **les conditions du calage** : dans certains cas, le calage aboutit à plusieurs scénarios plausibles. S'il est possible de faire un diagnostic complémentaire de la pollution du site, la procédure de calage sera renouvelée. S'il subsiste plusieurs scénarios plausibles, alors il est recommandé d'effectuer plusieurs simulations prévisionnelles.

Des techniques de calage peuvent être mises en œuvre pour un sous-maillage du modèle général. A titre d'exemple, il est possible de citer :

- ◆ **des expériences de traçage** : calage des propriétés de transport à partir de la reconstitution des concentrations mesurées dans des piézomètres en fonction du temps. La restitution de la procédure de calage suivra les indications ci-dessus ;
- ◆ **l'estimation des saturations dans la zone source** : sans contraintes particulières, le champ de concentration à l'aval de la zone source ne permet pas de reconstruire de manière unique le champ de saturation dans la zone source. Il est possible cependant d'en tirer un certain nombre d'informations sur la localisation qui peuvent clarifier certains scénarios de mise en place de la zone source, ou restreindre les hypothèses qui conduisent à l'estimation du champ de saturation dans la zone source. Si de telles méthodes sont utilisées, elles seront décrites de manière détaillée et une discussion de l'incertitude sera proposée.

6.5.2 Etude de sensibilité

a) Etude de sensibilité sur les paramètres numériques

Le choix des paramètres numériques conditionne la qualité des simulations obtenues. Deux axes principaux permettent d'assurer cette qualité et la transparence sur les résultats obtenus : choix approprié des paramètres et des méthodes numériques, étude de sensibilité permettant de confirmer que la solution obtenue est proche de la solution exacte du problème. Les paramètres finaux retenus étant un compromis entre précision souhaitée et coût (temps de simulation), il n'apparaît pas pertinent de définir a priori l'erreur acceptable.

Il est recommandé par contre :

- ◆ **de fournir une estimation de l'erreur commise** (essentiellement par l'étude de sensibilité décrite ci-dessous),
- ◆ **de justifier le choix des paramètres finaux** d'intégration par rapport aux besoins en précision de l'étude.

A ces recommandations générales, s'ajoutent les recommandations suivantes :

- ◆ **maillage** : un descriptif complet du (des) maillages utilisé(s) doit être fourni ;
- ◆ **étude de sensibilité** : l'influence du maillage doit être estimée en effectuant au minimum deux simulations avec des maillages sensiblement différents (de l'ordre d'un facteur 2 sur les pas d'espace). Il en est de même pour les paramètres d'intégration en temps (par exemple modulation du pas de temps maximal, de façon à évaluer l'erreur commise) ;
- ◆ **les informations sur tous les paramètres numériques doivent être fournies** : choix des schémas et méthodes de résolution, critères de convergence retenus (bilan local et global, écart sur les variables telles que les concentrations et saturations), critères pour le choix des maillages et pas de temps.

b) Etude de sensibilité sur les paramètres non numériques

L'étude de sensibilité sur les paramètres physiques du modèle est primordiale. Son objectif est multiple :

- ◆ elle renseigne en premier lieu sur les paramètres du modèle les plus sensibles (ceux qui ont une influence forte sur les résultats), ce qui peut amener en retour à décider d'efforts de caractérisation supplémentaires,
- ◆ elle permet d'évaluer l'incertitude associée au choix de certains paramètres, notamment ceux pour lesquels des méthodes de caractérisation n'ont pas été mises en œuvre : paramètres extraits de corrélations de la littérature, paramètres déterminés à partir d'une interprétation des données de terrain (calcul analytique), paramètres issus de procédures de calage, ...

Il est recommandé :

- ◆ **paramètres identifiés par le diagnostic de pollution** : l'étude de sensibilité doit être effectuée en priorité,
- ◆ **paramètres du modèle de biodégradation** : l'étude de sensibilité doit toujours être effectuée, compte tenu des incertitudes pesant sur le choix des paramètres,
- ◆ **paramètres intervenant dans les modèles de dissolution non-équilibre local** : les coefficients d'échange doivent faire l'objet d'une étude de sensibilité,
- ◆ **volatilisation** : une étude de sensibilité doit être effectuée, en particulier si le coefficient de diffusion effectif n'a pas été mesuré ou si le modèle ne prend pas en compte les variations de température,
- ◆ **paramètres de calage** : l'étude de sensibilité, qui est en principe un sous-produit de la technique de calage, doit être présentée de façon à estimer l'incertitude associée au choix des paramètres.

6.5.3 Simulations prévisionnelles

Une fois le modèle calé, il est possible de réaliser des simulations prévisionnelles, qui ont pour objet de prévoir l'évolution des variables du modèle (pressions, saturations, concentrations) à différents pas de temps à partir de la situation de calage. Ces simulations sont réalisées avec ou sans modification des conditions aux limites/imposées au modèle (par exemple, niveau d'eau variable dans un cours d'eau, modification d'un débit de pompage, ...). On parlera de **scénario** pour désigner différentes simulations effectuées avec des conditions aux limites/imposées différentes.

La mise en œuvre et la restitution des simulations prévisionnelles constituent la valeur ajoutée essentielle de la modélisation. Il est donc important de suivre un certain nombre de recommandations visant à garantir la qualité de la prestation :

- ▲ si, à l'issue des phases précédentes, il subsiste plusieurs scénarios plausibles, alors les simulations doivent être effectuées sur l'ensemble de ces scénarios ;
- ▲ pour chaque scénario, plusieurs jeux de paramètres seront utilisés, en fonction des résultats de l'étude de sensibilité effectuée et des données mesurées ;
- ▲ l'exploitation des résultats des simulations prévisionnelles comprendra en particulier les informations suivantes :
 - **champs de concentration et saturation** à différents temps,
 - **concentrations en fonction du temps**, pour les composés dans l'eau et dans le gaz sur les différentes cibles,
 - **évaluation du pourcentage de chaque mécanisme** impliqué dans l'atténuation des saturations dans la zone source et des concentrations dans la nappe et dans les gaz, à minima pour un pas de temps,
 - **bilans de masse** :
 - sur la phase organique : évolution de la masse et de la composition à différents temps,
 - sur les polluants transportés dans l'eau et dans le gaz : flux par compartiment (zone non saturée et zone saturée), flux cumulés en entrée et sortie du domaine, flux dégradés ou produits (liés à la biodégradation séquentielle) à différents temps.

6.5.4 Evaluation des incertitudes

Pour un système d'équations différentielles non linéaires telles que celles utilisées pour simuler le devenir des organo-chlorés dans le milieu souterrain (milieu extrêmement complexe dont la caractérisation complète est inaccessible), il n'existe pas actuellement de méthodologie simple pour évaluer les incertitudes.

En pratique, de nombreux éléments contribueront à la discussion des incertitudes : qualité et variabilité spatiale des données, simplifications et hypothèses utilisées pour la schématisation, étude de sensibilité (même s'il est difficile de faire une étude réellement exhaustive), bilan de masse, ...

6.6 Contenu du rapport d'étude (étape 6)

Une description détaillée des prestations réalisées sera fournie dans le rapport du prestataire, comprenant :

- **une présentation détaillée et argumentée de la schématisation** retenue, avec la géométrie du domaine modélisé, un descriptif complet du (des) maillage(s) utilisé(s), la lithologie, les conditions aux limites, les fonctionnalités prises en compte pour l'écoulement et le transport ;
- **les données acquises dans le cadre de la caractérisation du site** avec leur mode d'obtention, l'interprétation des données et une présentation la plus complète possible des valeurs retenues pour le modèle ;
- **une présentation de l'(des) outil(s) de calcul**, incluant les mécanismes pris en compte, leur formalisme mathématique, les schémas numériques, les équations de bilan, ainsi que la liste exhaustive des paramètres utilisés dans le modèle et des variables simulées ;
- **la procédure de calage** : procédure mise en œuvre, critères retenus pour comparer les résultats du modèle et les données du site, bilans de masse, estimation de l'incertitude associée au choix des paramètres « calés », conditions du calage (un ou plusieurs scénarios retenus) ;
- **l'étude de sensibilité sur les paramètres numériques** : influence du maillage et paramètres d'intégration en temps (au minimum deux simulations), informations sur tous les paramètres numériques ;
- **l'étude de sensibilité sur les paramètres non numériques** : en priorité sur les paramètres clés identifiés lors du diagnostic de pollution, et si ces mécanismes sont inclus, sur les paramètres du modèle de biodégradation ainsi que les paramètres intervenant dans les modèles de dissolution et de volatilisation ;
- **les simulations prévisionnelles**, avec fourniture des informations suivantes :
 - champs de concentration et saturation à différents temps,
 - concentrations en fonction du temps, pour les composés dans l'eau et dans le gaz sur les différentes cibles,
 - évaluation du pourcentage de chaque mécanisme impliqué dans l'atténuation des saturations dans la zone source et des concentrations dans la nappe et dans les gaz, à minima pour un pas de temps,
 - bilans de masse sur la phase organique et sur les flux (polluants transportés dans l'eau et dans le gaz).

7 BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Abriola L.M., Pinder G.F., 1985.** A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resour. Res.* 21(1):11-18.
- [2] **Ackerer P., Mosé R., Semra K., 1990.** Natural tracer test simulation by stochastic particle tracking method, *Proc. Intern. Conf. on "Transport and Mass Exchange Processes in Sand and Gravel Aquifers"*, Ottawa, October 1-4 1990, G. Moltyaner (ed.), 595-604.
- [3] **Ahmadi, A., Aigueperse A., Quintard. M., 2000.** Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media : from simple to complex unit cells. *Adv. Wat. Res.* 24:423-438.
- [4] **Ahmadi A., Aigueperse A., Quintard. M., 2001.** Upscaling of nonwetting phase residual transport in porous media : a network approach. *Transp. Porous Media* 43:309-353.
- [5] **Ahmadi A., Quintard M., Whitaker S., 1998.** Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media V : two-equation model for solute transport with adsorption. *Adv. Wat. Res.* 22:59-86.
- [6] **Battersby N.S., 1990.** A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chemosphere* 21,10-11, 1243-1284.
- [7] **Bear J., 1972.** *Dynamics of Fluids in Porous Media.* American Elsevier, New-York, 764 p.
- [8] **Boochs P.W., Barovic G., Mull R., 1977.** Einfluss der Sorption auf Transportvorgänge im Grundwasser, *DGM* 21, 60-65.
- [9] **Bradford S.A., Vendlinski R.A., Abriola. L.M., 1999.** The entrapment and long-term dissolution of tetrachloroethylene in fractional wettability porous media. *Water Resources Res.* 35:2955-2964.
- [10] **Bradford S.A., Phelan T.J., Abriola L.M., 2000.** Dissolution of Residual Tetrachloroethylene in Fractional Wettability Porous Media : Correlation Development and Application. *J. Cont. Hydrology* 45:35-61.
- [11] **Brooks R.H., Corey A.T., 1964.** *Hydraulic Properties of Porous Media.* in Colorado University, Hydrology paper N°3.
- [12] **Brusseau M.L., 1992.** Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid. *Water Resources Res.* 28:33-45.
- [13] **Brutsaert W., 1967.** Some Methods of Calculating Unsaturated Permeability. *Trans. ASAE* 10:400-404.
- [14] **Burdine N.T., 1953.** Relative Permeability Calculations from Pore Size Distribution Data. *Petroleum Trans. Am. Inst. Mining Eng.* 198:71-77.
- [15] **Celia M.A., Binning. P., 1992.** A mass conservative numerical solution for two-phase flow in porous media with application to unsaturated flow. *Water Resour Res* 28:2819-2828.
- [16] **Chavent G., Jaffré J., 1986.** *Mathematical Models and Finite Elements for Reservoir Simulation.* North Holland, Amsterdam.
- [17] **Chen J., Hopmans J., Grismer M., 1999.** Parameter estimation of two-fluid capillary pressure-saturation and permeability functions, *Advances in Water Resources* 22(5), 479-493.
- [18] **Chiang W.-H., Kinzelbach W., 1994.** *PMPATH for Windows. Users's manual.* Scientific Software Group, Washington, DC.
- [19] **Cho H.J., Jaffé P.R., 1988.** The Effect of Rainfall on Volatilization Rates in Soils. *Workshop on Validation of Flow and Transport Models in the Unsaturated Zone*, Ruidero, N.M.
- [20] **Coats, K.H., Smith B.D., 1964.** Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Society of Petroleum Engineers Journal* March, 73-84.

- [21] Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005. CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.
- [22] Corapcioglu M.Y., Baehr A.L., 1987. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products - 1: Theoretical considerations. *Water Resources Res* 23:191-200.
- [23] Cushman H.J., 1997, *The Physics of Fluids in Hierarchical Porous Media : Angstroms to Miles*, Academic Publishers, The Netherlands.
- [24] Cushman J.H., Ginn T.R., 1993. Nonlocal dispersion in media with continuously evolving scales of heterogeneity, *Transport in Porous Media* 13, 123-138.
- [25] Dagan G., 1986. Statistical theory of groundwater flow and transport : Pore to laboratory, laboratory to formation, and formation to regional scale, *Water Resour Res* 22:120-135.
- [26] Dahle H.K., Ewing R.E., Russel T.F., 1995. Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods for a linear advection-diffusion equation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 122:223-250.
- [27] Diersch H.J.G., 2000, *Chemical reactions*, WASY Institute for Water Resources Planning and Systems Research Ltd., Berlin, 17 p.
- [28] Dorgarten H.W., 1987. Die Berechnung nicht-konservativer Stofftransportvorgänge in Grundwasserleitern, *GW* 128:281-285.
- [29] Durlofsky L.J., 1994. Accuracy of mixed and control volume finite element approximations to Darcy velocity and related quantities. *Water Resour. Res.* 30:965-973.
- [30] Farrell J., Reinhard M., 1994. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 28:63-72.
- [31] Faust, C.R., 1985. Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone : a numerical model. *Water Resources Research* 21:587-596.
- [32] Forsyth P.A., 1993. A positivity preserving method for simulation of steam injection for NAPL site remediation. *Advances in Water Resources* 16:351-370.
- [33] Fried J.J., Muntzer P., Zilliox L., 1979. Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground Water* 17:586-594.
- [34] Gelhar L.W.; Axness C.L., 1983. Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers, *Water Resour Res* 19(1):161-180.
- [35] Geller J.T., Hunt. J.R., 1993. Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media. *Water Resources Res* 29:833-845.
- [36] Gerke H.H., Van Genuchten. M.T., 1993. A Dual-Porosity Model for Simulating the Preferential Movement of Water and Solutes in Structured Porous Media. *Water Resources Research* 29:305-319.
- [37] Gierke J.S., Hutzler N.J., McKenzie D.B., 1992. Vapor transport in unsaturated soil columns-implications for vapor extraction. *Water Resources Res.* 28:323-335.
- [38] Gioia F., Murena P., Santoro A., 1998. Transient evaporation of multicomponent liquid mixtures of organic volatiles through a covering porous layer. *Journal of Hazardous Materials* 59:131-144.
- [39] Glass R.J., Nicholl M.J., 1996. Physics of Gravity Fingering of Immiscible Fluids Within Porous Media: An Overview of Current Understanding and Selected Complicating Factors. *Geoderma* 70:133-163.
- [40] Godunov S., 1959. Finite Difference Methods for Numerical Computation of Discontinuous Solutions of the Equations of Fluid Dynamics. *Math. Sbornik* 47:271-306.

- [41] **Gray W.G., Hassanizadeh S.M., 1998.** Macroscale Continuum Mechanics for Multiphase Porous-Media Flow Including Phases, Interfaces, Common Lines and Common Points. *Advances in Water Resources* 21, 261-281.
- [42] **Gwo J., Jardine P., Wilson G., Yeh G., 1996.** Using a multiregion model to study the effects of advective and diffusive mass transfer on local physical nonequilibrium and solute mobility in a structured soil, *Water Resources Research* 32:561–570.
- [43] **Harten A. 1983.** High Resolution Schemes for Hyperbolic Conservation Laws. *Journal of Computational Physics* 49:357-393.
- [44] **Helmig R., 1997.** Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface. Springer, Berlin.
- [45] **Honarpour M., Koederitz L., Harvey A.H., 1986.** Relative Permeability of Petroleum Reservoirs. CRC Press, Boca Raton, FL.
- [46] **Hunt J.R., Sitar N., Udell K.S., 1988.** Nonaqueous phase liquid transport and cleanup 1: Analysis of mechanisms. *Water Resour Res* 24:1247-1258.
- [47] **Imhoff P.T., Jaff P.R., Pinder G.F., 1994.** An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Res* 30:307-320.
- [48] **Kaluarachchi J.J., Parker J.C., 1990.** Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid-phase porous media. *J Contam Hydrol* 5:349-374.
- [49] **Koch D.L., Brady J.F., 1987.** A non-local description of advection diffusion with application to dispersion in porous media, *J. Fluid Mech.* 180:387–403.
- [50] **Konikow L.F., Goode D.J., Hornberger G.Z., 1996.** A three-dimensional method-of-characteristics solute-transport model (MOC3D). US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 96-4267.
- [51] **Kosugi K., 1994.** Three-Parameter Lognormal Distribution Model for Soil Water Retention. *Water Resour. Research* 30:891-901.
- [52] **Kosugi K., 1996.** Lognormal Distribution Model for Unsaturated Soil Hydraulic Properties. *Water Resour. Research* 32:2697-2703.
- [53] **Kueper B.H., Frind E.O., 1991.** Two-phase flow in heterogeneous porous media. 1. Model development. *Water Resources Research* 27:1049-1057.
- [54] **Lehmann F., 1996.** Hydrodynamique en milieux poreux hétérogènes non saturés : Identification des paramètres par approche inverse. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Institut de Mécanique des Fluides, Strasbourg, France, 191 p.
- [55] **Lehninger A.L., 1972.** Biochemistry, Worth Publishers Inc. New-York.
- [56] **Leonard B.P., 1988.** Universal limiter for transient interpolation modeling of the advective transport equations : the ULTIMATE conservative difference scheme, NASA Technical Memorandum 100916 ICOMP-88-11.
- [57] **Lessoff S.C., Dagan G., 2001.** Solute Transport in Heterogeneous Formations of Bimodal Conductivity Distribution. 1. Theory. *Water Resources Research* 37:465-472.
- [58] **Mac Carty P.L., Rittman B.E., Bouwer E.J., 1984.** Microbiological Processes Affecting Chemical Transformations in Ground Water. Pages 89-115 in G. Bitton and C. P. Gerba, editors. *Ground Water Pollution Microbiology*. eds. G. Bitton and C. P. Gerba, John Wiley and Sons, New York.
- [59] **Mac Donald M.G., Harbaugh A.W., 1988.** MODFLOW, A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model, Open-File Report 83-875, Chapter A1. U.S. Geological Survey.
- [60] **Matheron G., de Marsily G., 1980.** Is transport in porous media always diffusive ? A counter example, *Water Resour Res* 16:901–917.
- [61] **Miller C.T., Poirier-McNeill M.M, Mayer A.S., 1990.** Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. *Water Resources Res* 26:2783-2796.

- [62] **Miller C.T., Christakos G., Imhoff P.T., McBride J.F., Pedit J.A., Trangenstein J.A., 1998.** Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media : challenges and approaches, *Advances in Water Resources* 21, 77-120.
- [63] **Monod J., 1949.** The growth of bacterial cultures, *Annu. Rev. Microbiol.* 3:371-394.
- [64] **Mosé R., 1990.** Application de la Méthode des Eléments Finis Mixtes Hybrides et de la "Marche au Hasard" pour la Modélisation de l'Ecoulement et du Transport de Masse en Milieu Poreux, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Institut de Mécanique des Fluides, Strasbourg, 130 p.
- [65] **Mosé R., Siegel P., Ackerer P., Chavent G., 1994.** Application of the Mixed Hybride Finite Element Approximation in a Groundwater Flow Model : Luxury or Necessity ? *Water Resources Research*, 30(11):3001-3012.
- [66] **Mualem Y., Dagan G., 1978.** Hydraulic Conductivity of Soils : Unified Approach to the Statistical Models. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* 42:392-395.
- [67] **Muskat M., 1937.** The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media, McGraw-Hill, New York.
- [68] **Nex F., 2004.** Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.
- [69] **Paniconi C., Putti M., 1994.** A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problem. *Water Res. Res.* 30:3357-3374.
- [70] **Peyret R., Taylor T.D., 1983.** Computational Methods for Fluid Flow. Springer-Verlag, New York.
- [71] **Pickens J.F., Grisak G.E., 1981.** Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer, *Water Resources Research* 17:1191-1211.
- [72] **Pinder G.F., Abriola L.M., 1986.** On the simulation of non aqueous phase organic compounds in the subsurface. *Water Resources Research*, 22:109-119.
- [73] **Powers S.E., Loureiro C.O., Abriola L.M., Weber W.J. 1991.** Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resources Res* 27:463-477.
- [74] **Pruess K., 1987.** TOUGH user's guide. U.S Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC.
- [75] **Quintard M., Whitaker S., 1994.** Convection, dispersion and interfacial transport of contaminants: homogeneous porous media. *Adv. Water Res.* 17, 221-239.
- [76] **Quintard M., Whitaker S., 1999.** Fundamentals of Transport Equation Formulation for Two-Phase Flow in Homogeneous and Heterogeneous Porous Media, Oxford University Press, New York, chapter 1, 3-57.
- [77] **Radilla G., 1997.** Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport. Thèse de Doctorat de l'ENSAM (France).
- [78] **Reid R.C., Poling B.E., Prausnitz J.M., 1987.** The properties of gases and liquids, 4th edition. McGraw-Hill, New York.
- [79] **Renard P., de Marsily G., 1997.** Calculating equivalent permeability : A review, *Advances in Water Resources* 20(5-6), 253-278.
- [80] **Roe P.L., 1986.** Characteristic-Based Schemes for the Euler Equation. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 18:337-365.
- [81] **Rose W., 1988.** Measuring transport coefficients necessary for the description of coupled two-phase flow of immiscible fluids in porous media, *Transport in Porous Media* 3:163-171.
- [82] **Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992.** Chimie des Milieux Aquatiques. Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'Environnement. Masson, Paris.

- [83] **Skopp J., Gardner W.R., Tyler E.J., 1981.** Miscible Displacement in Structured Soils: Two-Region Model with Small Interaction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:837-842.
- [84] **Sleep B.E., Sykes J.F., 1993.** Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds 2, Model Applications, *Water Resources Research* 29:1709-1718.
- [85] **Unger A.J.A., Forsyth P.A., Sudicky E.A., 1996.** Variable spatial and temporal weighting schemes for use in multiphase compositional problems. *Advances in Water Resources* 19:1-27.
- [86] **Van Genuchten M.T., Wierenga P.J., 1976.** Mass transfer studies in sorbing porous media : analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40:473-180.
- [87] **Van Genuchten, M.T., 1980.** A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 44:892-898.
- [88] **Van Leer B., 1977.** Towards the Ultimate Conservative Scheme : IV. A New Approach to Numerical Convection. *J. Comp. Phys.* 23:276-299.
- [89] **Van Leer B., 1979.** Towards the ultimate conservative difference scheme : V. A second-order sequel to Godunov's method. *J. Comp. Phys.* 32:101-136.
- [90] **Werner D., Grathwohl P., Höhener P., 2004.** Review of Field Methods for the Determination of the Tortuosity and Effective Gas-Phase Diffusivity in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal* 3:1240-1248.
- [91] **Whitaker S., 1999.** The Method of Volume Averaging, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [92] **Whitaker S., 1986.** Flow in porous media II : The governing equations for immiscible two-phase flow, *Transport in Porous Media* 1, 105-125.
- [93] **Zheng C., 1990.** MT3D, A modular three-dimensional transport model. S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Rockville, Maryland.
- [94] **Zheng C., Wang P.P., 1998.** MT3DMS, A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Departments of Geology and Mathematics, University of Alabama.

8 NOMENCLATURE

La nomenclature décrit les principaux signes utilisés dans les équations (signe, description, unité usuelle employée).

Lettres romanes

a_{ij}	rapport stœchiométrique du composé j par rapport au composé i (-)
C	concentration massique dans l'eau ou la phase gazeuse (mg/L)
C_s	solubilité d'un composé dans l'eau (mg/L) ou concentration d'un composé adsorbé sur la matrice solide (l/kg)
C_{sat}	concentration d'équilibre d'un composé dans l'eau (mg/L)
CFL	Nombre de courant (-)
$\mathbf{D}$	tenseur de dispersion effectif (m^2/s)
D	coefficient de dispersion effectif (m^2/s)
D_e	coefficient de diffusion moléculaire effectif (m^2/s)
D_0	coefficient de diffusion moléculaire libre (m^2/s)
f_{oc}	fraction de carbone organique (-)
$\mathbf{g}$	vecteur accélération de la pesanteur (m/s^2)
H	constante de Henry ($Pa \cdot m^3/mol$)
I_α	terme de transfert de masse interphase depuis la phase α (mg/L/j)
k_i	constante de biodégradation pour le composé i (j^{-1})
$k_{red,i}$	constante de biodégradation pour le composé i en conditions réductrices (j^{-1})
$k_{ox,i}$	constante de biodégradation pour le composé i en conditions aérobies (j^{-1})
k	perméabilité intrinsèque (m^2)
k_r	perméabilité relative (-)
k_{ra}	perméabilité relative pour la phase α (-)
k_{rog}	perméabilité relative en phase organique dans le système phase organique / gaz (-)
k_{row}	perméabilité relative en phase organique dans le système phase organique / eau (-)
k_{rgw}	perméabilité relative en phase organique dans le système gaz / eau (-)
K	conductivité hydraulique (m/s)
K_d	coefficient de distribution sol/eau (L/kg)
K_{mi}	concentration de demi-saturation pour le composé i (mg/L)
K_{oc}	coefficient de distribution carbone organique/eau (L/kg)
K_{ow}	coefficient de distribution octanol/eau (-)
M	coefficient cinétique de transfert pour la dissolution (j^{-1})
MW_i	masse molaire du composé i (g/mol)
P	pression interstitielle (Pa)
P_c	pression capillaire (Pa)
P_e	nombre de Péclet (-)
P_{vap}	pression de vapeur saturante (Pa)
Q	débit (m^3/j)
Q_α	terme puits/source pour la phase α (mg/L/j)
R	constante des gaz parfaits ($Pa \cdot m^3 / mol \cdot K$) ou facteur de retard pour l'adsorption (-)
R_α	terme réactionnel pour la phase α (mg/L/j)
S_α	saturation pour la phase α (-)
S_{wi}	saturation irréductible en eau (-)
S_{or}	saturation résiduelle en phase organique (-)
S_{orw}	saturation résiduelle en phase organique dans le système phase organique / eau (-)
S_{org}	saturation résiduelle en phase organique dans le système phase organique / gaz (-)
t	temps (s)
T	température (K) ou transmissivité, $T = e.K$ (m^2/s)
U	vitesse interstitielle ou de pore, $V = \phi.U$ (m/j)
V	vitesse de filtration ou de Darcy (m/j) ou vitesse de dégradation (mg/L/j)

V_{max}	vitesse maximale de dégradation (mg/L/j)
V	volume (m ³)
V_p	volume d'espace poral (m ³)
x, y, z	distances (m)
$x_{\alpha i}$	fraction molaire du composé i dans la phase α (-)
X	concentration en biomasse (mg/kg)
Y	facteur de conversion substrat / biomasse ou coefficient de production (-)

$k_r(S)$: relation perméabilité relative / saturation

$P_c(S)$: relation pression capillaire / saturation

Lettres grecques

α_L	dispersivité longitudinale (m)
α_T	dispersivité transversale (m)
δ_{ij}	symbole de Kronecker (0 si $i \neq j$, 1 sinon)
ε_α	fraction volumique occupée par la phase α dans le volume de milieu poreux (-)
ϕ	porosité totale du milieu poreux (-)
μ	taux de croissance spécifique (j ⁻¹)
μ_{max}	taux maximum de croissance spécifique (j ⁻¹)
μ_α	viscosité dynamique de la phase α (Pa.s ou Cp)
ω	porosité cinématique (-)
$\omega_{\alpha\beta}$	fraction massique du composé β dans la phase α (-)
λ	constante de réaction du 1 ^{er} ordre (j ⁻¹)
γ	constante de réaction d'ordre 0 (mg/L/j)
ρ_α	masse volumique de la phase α (kg/m ³)
τ	facteur de tortuosité (-)

Indices

b	biofilm, ou biomasse
g	phase gaz ("gas")
i	composé i ou irréductible
o	phase organique ("oil")
w	phase eau ("water")
r	résiduel
x	direction X
y	direction Y
z	direction Z
L	longitudinal
T	transversal
α	phase
β	composé

9 GLOSSAIRE ET ABRÉVIATIONS

Glossaire

Atténuation naturelle	Ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui, sans aucune intervention humaine, contribuent à la diminution de la masse, de la toxicité, de la mobilité, du volume ou de la concentration des polluants dans le milieu souterrain (sol, nappe) [Directive OSWER, USEPA, 1999]
Chloroéthènes	Famille de composés organo-chlorés aliphatiques comprenant le PCE, le TCE, le DCE et le CV
Conductivité hydraulique	Définie à partir de la perméabilité intrinsèque, la masse volumique, la viscosité dynamique et l'accélération de la pesanteur selon l'expression $K = \frac{\rho \cdot g}{\mu}$
Diffusion	Coefficient de proportionnalité entre le flux massique et le gradient de concentration dans le phénomène physique d'agitation moléculaire
Dispersion	Tenseur qui permet d'adopter une loi de type Fick pour caractériser la « diffusion » effective d'un composé due essentiellement à l'hétérogénéité microscopique des vitesses
Dispersivité	Coefficient classiquement adopté liant la dispersion à la vitesse de Darcy
Dissolution	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase eau
Donnée bruitée	Une donnée bruitée est produite à partir d'une donnée initiale en y ajoutant une valeur perturbatrice qui est obtenue le plus souvent par une fonction aléatoire
Fraction massique	Pour un composé i dans une phase α , définie par le rapport de la masse du composé i dans la phase α sur la masse totale de la phase α
Fraction molaire	Pour un composé i dans une phase α , définie par le rapport du nombre de moles du composé i dans la phase α sur le nombre de moles de la phase α
Fraction volumique	Pour une phase α , correspond à la grandeur macroscopique qui caractérise la proportion de cette phase dans le milieu poreux : $\varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{V}$ où V_α est le volume d'espace poral occupé par la phase α et V le volume du milieu poreux
Loi de Darcy (généralisée)	Elle définit une <i>vitesse de Darcy du fluide</i> $i = - \frac{k_i}{\mu_i} (\text{grad} p_i + \rho_i \cdot g \cdot \text{grad} z)$ où k_i est la perméabilité intrinsèque de la phase i , p_i la pression de la phase i , μ_i la viscosité dynamique et ρ_i la masse volumique de la phase i
Loi de Henry	Loi reliant la concentration d'un composé dans la phase gaz à la concentration du composé dans l'eau par un coefficient de proportionnalité appelé constante de Henry.
Loi de Raoult	Loi permettant de calculer les concentrations d'équilibre dans l'eau ou les pressions d'équilibre dans le gaz lors du transfert avec une phase organique multi-composés
Maillage	Le maillage d'un modèle correspond au découpage d'un espace en mailles (ou éléments). On distingue généralement deux types de maillage : - maillage de type "écossais": cette méthode utilise des éléments rectangulaires disposés de manière analogue aux rayures d'un tissu écossais - maillage de type "gigogne": ce type de maillage est généré en partant de mailles carrées régulières que l'on découpe localement en 4 parties égales. Le processus peut être répété un nombre théoriquement illimité de fois et le raffinement du maillage reste ainsi limité à la stricte étendue nécessaire

Modèle heuristique	Modèle fondé sur une approche expérimentale associée à un formalisme mathématique écrit a priori
Nombre de Courant	Défini par l'expression $\frac{\text{vitesse} \times \text{pas de temps}}{\text{pas d'espace}}$, compare une distance parcourue par convection pendant un pas de temps à un pas d'espace de la discrétisation d'un modèle numérique
Nombre de Péclet	Défini par l'expression $\frac{\text{vitesse de référence} \times \text{longueur de référence}}{\text{coefficient de diffusion}}$, compare les effets convectifs et diffusifs
Organo-chloré	Au sens strict du terme, il s'agit d'un composé organique comprenant un ou plusieurs atomes de chlore Dans le contexte de ce document, et par commodité, ce terme désigne la famille des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chloroéthènes, les chloroéthanes et les chlorométhane
Panache	Zone d'aquifère occupée par des composés dissous dans l'eau ou des composés en phase gazeuse. On parle du panache des composés dissous dans l'eau de la nappe et du panache des composés gazeux dans l'air de la zone non saturée
Perméabilité intrinsèque	Coefficient de proportionnalité intervenant dans la loi de Darcy
Perméabilité relative	Rapport de la perméabilité à une phase considérée sur la perméabilité intrinsèque (saturée) du milieu poreux
Phase	Un milieu poreux comprend potentiellement plusieurs phases : - une phase solide - trois phases fluides (souvent dénommées « fluides ») : eau, phase organique, gaz - éventuellement d'autres phases, par exemple la biomasse
Phase organique	Phase liquide non aqueuse, par opposition à la phase eau et à la phase gaz. Synonyme : phase huile (terme utilisé dans le domaine pétrolier), NAPL (terme anglophone)
Porosité cinématique	Exprimée par le rapport entre le volume d'eau mobile sur le volume total de matériau aquifère
Porosité totale	Exprimée par $\phi = \frac{V_p}{V}$, où V_p est le volume d'espace poral et V le volume total de matériau aquifère
Pression capillaire	Différence de pression entre deux fluides non miscibles
Saturation	Fraction de la porosité totale occupée par la phase α (nombre variant entre 0 et 1)
Saturation irréductible	Saturation minimale en fluide mouillant
Saturation résiduelle	Saturation minimale en fluide non-mouillant
Solveur	La résolution du système d'équations d'un modèle numérique se fait par deux types de techniques numériques : les solveurs directs ou les solveurs itératifs. Lorsque le maillage contient un grand nombre de mailles ou d'éléments, les solveurs itératifs sont généralement préférés car ils conduisent à une occupation mémoire et des temps de calculs plus faibles.
Sorption	Mécanisme de transfert d'un composé dans la phase organique, eau, ou gaz vers la phase solide
Transmissivité	Produit de la conductivité hydraulique par l'épaisseur de la partie saturée de l'aquifère considéré
Volatilisation	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase gaz (Loi de Raoult) ou de la phase eau vers la phase gaz (Loi de Henry)
Volume élémentaire représentatif	Volume dont la taille est suffisamment grande par rapport à celle des pores pour définir des valeurs moyennes significatives, et suffisamment petite pour que d'un VER à l'autre la variation des paramètres puisse être considérée comme continue

Zone non saturée	Zone au-dessus de la nappe à saturation non nulle en phase gaz
Zone saturée	Zone à saturation nulle en phase gaz
Zone source	Zone d'aquifère (saturée et/ou non saturée) occupée par de la phase organique (phase mobile ou immobile). Synonyme : corps d'imprégnation

Abréviations

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Angers)
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
CV	Chlorure de vinyle
DCE	Dichloroéthène (3 isomères)
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse plus dense que l'eau)
IFP	Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison)
IFARE	Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (Strasbourg)
IMFS	Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (Strasbourg)
IMFT	Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse)
NS	Niveau Statique
PCE	Perchloroéthylène ou Tétrachloroéthylène
TCE	Trichloroéthylène
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VER	Volume élémentaire représentatif
ZNS	Zone non saturée
ZS	Zone saturée

10 LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Liste des Figures

Figure 1 - Mécanismes en jeu dans le devenir d'une pollution de type organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain.....	12
Figure 2 - Exemple d'un système multi-échelle	15
Figure 3 - Influence de l'échelle d'observation sur la dispersivité apparente (Source : Gelhar et Axness [34]).....	19
Figure 4 - Exemple de courbe de pression capillaire / saturation (pc=pression capillaire entre le polluant (o) et l'eau (w), Sw= saturation en eau, Swi = saturation irréductible en eau, Sor = saturation résiduelle en phase organique)	23
Figure 5 - Courbes de perméabilité relative / saturation (Kr= perméabilité relative pour le polluant (o) et l'eau (w), Sw= saturation en eau, Swi = saturation irréductible en eau, Sor = saturation résiduelle en phase organique)	24
Figure 6 - Exemple d'échange entre phases (L : dimension caractéristique de l'échelle mégascopique, w et s, phases eau et solide à l'échelle macroscopique).....	25
Figure 7 - Représentation du champ de saturation en phase organique pour un écoulement d'eau 1D dans la zone source.....	28
Figure 8 - Concentration dans l'eau à la sortie de la zone source pour un écoulement d'eau 1D, en fonction du volume d'eau injecté (Source : Radilla [77]).....	28
Figure 9 - Logigramme de choix d'une méthodologie de modélisation de la dissolution (So : saturation en phase organique, Sor : saturation résiduelle de la phase organique, M : coefficient d'échange eau/phase organique, Ceau : concentration dans l'eau, dcm : décimètre) (Source : Côme et al. [21]).....	30
Figure 10 - Cinétique de Monod - Effet de la concentration en substrat sur le taux de croissance bactérienne (Source : Battersby [6]).....	36
Figure 11 - Cinétique de Michaelis-Menten - Effet de la concentration en substrat sur le taux de réaction catalysée par une enzyme (Source : Battersby [6]).....	37
Figure 12 – Logigramme « choix de l'outil de calcul »	44
Figure 13 – Modèle physique 1.....	46
Figure 14 – Modèle physique 2.....	47
Figure 15 – Modèle physique 3.....	48
Figure 16 – Modèle physique 4.....	49
Figure 17 – Modèle physique 5.....	50
Figure 18 – Modèles physiques 6 et 7.....	51
Figure 19 – Modèle physique 8.....	52
Figure 20 - Logigramme « conditions de réalisation d'une prestation de modélisation » (en vert : prestations réalisées par le donneur d'ordre ; en bleu : prestations réalisées par le prestataire ; en marron : prestation optionnelle réalisée par un prestataire).....	65
Figure 21 - contexte général du site d'étude A et piézométrie régionale de janvier 2005.....	106
Figure 22 - Contexte local et piézométrie au droit du site A en Janvier 2005.....	107

Figure 23 - Profil des concentrations en organo-chlorés dans les sols, source principale, site A.....	109
Figure 24 - Profil des concentrations en organo-chlorés dans la phase gazeuse de la ZNS à proximité du piézomètre A23 en limite du site A.....	111
Figure 25 - Distribution verticale des composés organo-chlorés dans l'eau - piézomètres A14bis, A25, PzC.....	112
Figure 26 - Panaches en PCE, TCE, Cis-DCE, CV, Ethène et Ethane dans la nappe – janvier 2005.....	113
Figure 27 - Panaches en Potentiel Redox corrigé, O2 dissous, Alcalinité et COD dans la nappe – janvier 2005.....	114
Figure 28 - Panaches en Méthane, Fe ²⁺ , Sulfates et Chlorures dans la nappe – janvier 2005.....	115
Figure 29 - Concentrations de la somme chloroéthènes + éthène + éthane au droit du site A en janvier 2005 (Mol/l).....	117
Figure 30 - Evolution des concentrations en PCE et TCE dans la nappe au centre de la zone source pour le scénario équilibre local (run 49) – modèle local.....	129
Figure 31 - Influence du coefficient cinétique de transfert M (en j ⁻¹) sur l'évolution des concentrations en PCE et TCE dans la nappe au centre de la zone source scénario non équilibre local, modèle local.....	131
Figure 32 - Evolution des concentrations en PCE et TCE dans la nappe au centre de la zone source pour le scénario non-équilibre local (run 37) – modèle local.....	132
Figure 33 - Evolution des volumes totaux de polluants (phase organique + phase dissoute) durant le processus de dissolution (pour la demi-zone source modélisée) scénario non équilibre local, modèle local	133
Figure 34 - Influence du pas de temps de calcul sur l'évolution des concentrations en PCE et TCE dans la nappe au droit de la zone source – modèle local.....	136
Figure 35 - Emprise du modèle régional.....	142
Figure 36 - Principe de l'étude de sensibilité sur la dispersion numérique – modèle régional.....	143
Figure 37 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence de la méthode de résolution (concentration relative par rapport à la concentration initiale).....	144
Figure 38 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence de la taille du maillage – Zone proche (concentration relative par rapport à la concentration initiale).....	145
Figure 39 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence de la taille du maillage – Zone éloignée.....	146
Figure 40 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence de la schématisation temporelle.....	147
Figure 41 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence du critère CFL.....	148
Figure 42 - Etude de sensibilité sur la dispersion numérique – Influence du pas de temps de calcul	149
Figure 43 - Etude de sensibilité du mécanisme de dispersion.....	153
Figure 44 - Influence de l'adsorption – Evolution de la concentration en traceur dans l'espace et le temps, modèle régional.....	155
Figure 45 - Champ des conductivités hydrauliques – Modèle régional.....	159

Figure 46 - Piézométrie simulée en régime permanent – Modèle régional	160
Figure 47 - Panache en PCE modélisé par le modèle régional à t # 2005.....	164
Figure 48 - Panache en TCE modélisé par le modèle régional à t # 2005.....	165
Figure 49 - Panache en Cis-DCE modélisé par le modèle régional à t # 2005.....	166
Figure 50 - Panache en CV modélisé par le modèle régional à t # 2005.....	167
Figure 51 - Panache en Ethène modélisé par le modèle régional à t # 2005.....	168
Figure 52 - Evolution temporelle de la concentration en CV – Modèle régional.....	169
Figure 53 - Evolution de la concentration d'un composé dissous dans le panache, avec un modèle source constante et un modèle simulant intégrant la dissolution de la phase organique	169
Figure 54 - Panache en PCE modélisé par le modèle régional à t # 2035.....	170
Figure 55 - Panache en TCE modélisé par le modèle régional à t # 2035.....	171
Figure 56 - Panache en Cis-DCE modélisé par le modèle régional à t # 2035.....	172
Figure 57 - Panache en CV modélisé par le modèle régional à t # 2035.....	173
Figure 58 - Panache en Ethène modélisé par le modèle régional à t # 2035.....	174
Figure 59 - Représentation des fonctions d'interpolations ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 et ω_5 dans le cas monodimensionnel pour des éléments à 2 nœuds.....	180
Figure 60 - Représentation de $\hat{h}_e(x)$	180

Liste des Tableaux

Tableau 1 - Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques.....	12
Tableau 2 - Paramètres et variables nécessaires dans les modèles (X: toujours nécessaire ; (X) nécessaire pour certaines situations).....	56
Tableau 3 - Paramètres nécessaires dans les modèles, indications sur leur accessibilité (mesures de terrain, mesures en laboratoire, littérature, calage) [« xx » : méthode à mettre en œuvre de préférence ; « x » : méthode utilisable].....	70
Tableau 4 - Codes numériques et solutions analytiques disponibles pour simuler le devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères.....	100
Tableau 5 - Paramètres hydrodynamiques des horizons lithologiques au droit du site A.....	109
Tableau 6 - Répartition des organo-chlorés dans les sols - source principale du site A en 2003	111
Tableau 7 - Schématisation analytique « moyenne » de la zone source en 2003-2005.....	117
Tableau 8 - Estimation du flux de volatilisation au droit de la zone source	119
Tableau 9 - Paramètres du modèle local – valeurs testées et valeurs retenues.....	127
Tableau 10 - Saturations en phase organique et concentrations en PCE et TCE dans la nappe pour le scénario équilibre local (run 49) en 2005 (t=7600j) au centre de la source– modèle local.....	129
Tableau 11 - Bilan des volumes d'eau, de PCE et de TCE – Modèle local équilibre local, run 49.....	135
Tableau 12 - Bilan des volumes d'eau, de PCE et de TCE – Modèle local non-équilibre local, run 37.....	135
Tableau 13 - Echelle de variation des dispersivités apparentes pour la simulation d'un traceur non réactif (pour une distance à la source de 700 m).....	152
Tableau 14 - Echelle de variation des coefficients Kd sur le site A – modèle régional.....	154
Tableau 15 – Bilan des débits d'eau (m3/j) – Modèle régional	157
Tableau 16 - Constantes de biodégradation calées pour le modèle régional.....	160
Tableau 17 – Synthèse des constantes de biodégradation du 1er ordre (an-1) obtenues par l'approche bilan de masse 2D sur le site A et des valeurs de la littérature, comparaison avec les valeurs calées du modèle régional.....	161
Tableau 18 - Comparaison des concentrations mesurées et simulées en 2005 – modèle régional.....	161

ANNEXE I

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES

Squelette hydrocarbure	Nom	Synonyme - Nom usuel	Abréviations	Numéro CAS	Formule	Masse molaire [g/mol]	Viscosité dynamique à 20°C [cp]	Température d'ébullition [°C]	Densité à l'état liquide à 25°C	Densité à l'état gazeux
Ethène E	Tétrachloroéthène	Perchloroéthylène	PCE	127-18-4	C2Cl4	165.833	0.839 (25°C)	121.3	1.613	5.7
	Trichloroéthène		TCE	79-01-6	C2HCl3	131.388	0.55 (25°C)	87	1.458	4.53
	1,1-dichloroéthène	Chlorure de vinylidène	11-DCE	75-35-4	C2H2Cl2	96.943	0.33	31.6	1.117	3.25
	Cis-1,2-dichloroéthène		c-DCE	156-59-2	C2H2Cl2	96.943	0.48	60.5	1.265	3.54
	Trans-1,2-dichloroéthène		t-DCE	156-60-5	C2H2Cl2	96.943	0.41	47.7	1.244	3.67
	Monochloroéthène	Chlorure de vinyle	CV	75-01-4	C2H3Cl	62.499	0.28 (-20°C)	-13.4	0.903	2.15
	Ethène		E	74-85-1	C2H4	28.054	0.01	-103.7	-	0.978
Ethane A	Hexachloroéthane		HCA	67-72-1	C2Cl6	236.738		186.9	2.091	8.16
	Pentachloroéthane		PeCA	76-01-7	C2HCl5	202.293	2.45	159.9	1.675	7
	1,1,1,2-tétrachloroéthane		1112-PCA	630-20-6	C2H2Cl4	167.849	1.501	130.5	1.535	
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	Tétrachlorure d'acétylène	1122-PCA	79-34-5	C2H2Cl4	167.849	1.77	145.1	1.587	5.79
	1,1,1-trichloroéthane		111-TCA	71-55-6	C2H3Cl3	133.404	0.858	74.1	1.33	4.63
	1,1,2-trichloroéthane		112-TCA	79-00-5	C2H3Cl3	133.404	1.69	113.9	1.435	4.21
	1,1-dichloroéthane		11-DCA	75-34-3	C2H4Cl2	98.959	0.38	57.3	1.168	3.92
	1,2-dichloroéthane		12-DCA	107-06-2	C2H4Cl2	98.959	0.84	83.4	1.246	3.42
	Chloroéthane		CA	75-00-3	C2H5Cl	64.514	0.279	12.3	0.89	2.22
	Ethane		A	74-84-0	C2H6	30.07	0.006 (-78.5 °C)	-88.6	0.315	1.04
Méthane M	Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CT	56-23-5	CCl4	153.822	0.97	76.6	1.583	5.32
	Trichlorométhane	Chloroforme	CF	67-66-3	CHCl3	119.377	0.563	61.2	1.48	4.12
	Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	DCM	75-09-2	CH2Cl2	84.932	0.43	39.8	1.318	2.93
	Chlorométhane	Chlorure de méthyle	CM	74-87-3	CH3Cl	50.488	0.183	-24.2	0.913	2.47
	Méthane		M	74-82-8	CH4	16.043	0.011	-161.5	-	0.554
	Dioxyde de carbone			124-38-9	CO2	44.01	0.07	-78.5	0.713	1.522

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

Site web HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

Site Web ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

Squelette hydrocarbure	Nom	Solubilité à 25 °C [mg/l]	Pression de vapeur à 25°C [kPa]	Pression de vapeur à 10°C [kPa]	Constante de Henry à 25°C [kPa.m3/mol]	Coefficient de partage octanol/eau (Log(Kow))	Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/s)	Coefficient de diffusion dans l'eau (cm²/s)
Ethène E	Tétrachloroéthène	150	2.47	1.05	2.73	3.4	7.20E-02	8.20E-06
	Trichloroéthène	1100	9.83	4.66	1.17	2.42	7.90E-02	9.10E-06
	1,1-dichloroéthène	3345	80	44.18	2.31	2.13	9.00E-02	1.04E-05
	Cis-1,2-dichloroéthène	3500	27.1	13.4	0.75	1.86	7.36E-02	1.13E-05
	Trans-1,2-dichloroéthène	6300	44.4	22.9	0.68	2.09	7.07E-02	1.19E-05
	Monochloroéthène	2697	397.3	246.48	2.27	1.62	1.06E-01	1.23E-06
Ethane A	Ethène	131	6951.2	5104	21.00	1.13		
	Hexachloroéthane	8	0.087	0.031	2.56	3.91	2.50E-03	6.80E-06
	Pentachloroéthane	500	0.489	0.178	0.20	3.22		
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	1100	1.608	0.65	0.24	2.93	4.23E-02	9.14E-06
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	2900	0.62	0.21	0.04	2.39	7.10E-02	7.90E-06
	1,1,1-trichloroéthane	1000	16.5	8.04	2.20	2.49	7.80E-02	8.80E-06
	1,1,2-trichloroéthane	4393	3.09	1.33	0.09	1.89	7.80E-02	8.80E-06
	1,1-dichloroéthane	5032	30.3	15.38	0.59	1.79	7.42E-02	1.05E-05
	1,2-dichloroéthane	8679	10.5	4.9	0.12	1.48	1.04E-01	9.90E-06
	Chloroéthane	9051 (20°C)	159.9	92.39	0.70 (20°)	1.43	2.71E-01	1.15E-05
Méthane M	Ethane	60.4	4194.8	3021.5	48.82	1.81		
	Tétrachlorométhane	786	15.2	7.45	2.97	2.83	7.80E-02	8.80E-06
	Trichlorométhane	7500	26.3	13.07	0.42	1.97	1.04E-01	1.00E-05
	Dichlorométhane	19380	57.7	30.18	0.25	1.25	1.01E-01	1.17E-05
	Chlorométhane	5900	574	361.1	0.84	0.91	1.26E-01	6.50E-06
	Méthane	24.4	60647.1	43851.6	64.48	1.09		1.49E-05
	Dioxyde de carbone	1950	6450.2	4518.1	2.21	-1.33		1.91E-05
	Site web RAIS : http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf							
	Lide D.R. (2001) - CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82nd Edition, 2001-2002. CRC Press LLC.							

Composés	log K_{ow}	K_{oc} (m ³ /kg)	Références bibliographiques
PCE	2.82	0.303	Fetter, 1988
PCE	2.88	0.343	EPA, 1979
PCE	2.60	0.186	Ball and Roberts, 1991
PCE	2.60	0.186	Fetter, 1992
PCE	2.60	0.186	Curtis et al., 1986
PCE	2.53	0.160	Banerjee et al., 1980
PCE	2.88	0.343	Schwarzenbach and Westall, 1981
PCE	2.76	0.269	Brusseau et al., 1991
PCE	2.61	0.190	Brusseau et al., 1990
PCE	2.60	0.186	Keizer, 1992
PCE	2.95	0.400	Minister of Supply and Services, 1993a
TCE	2.50	0.152	Fetter, 1988
TCE	2.29	0.138	EPA, 1979
TCE	2.50	0.152	Banerjee et al., 1980
TCE	2.42	0.125	Schwarzenbach and Westall, 1981
TCE	2.34	0.132	Hutzler et al., 1986
TCE	2.39	0.118	Hutzler et al., 1986
TCE	2.20	0.078	Keizer, 1992
TCE	2.15	0.071	Brusseau, 1992
TCE	2.10	0.062	Brusseau et al., 1991
TCE	2.15	0.070	Brusseau et al., 1991
TCE	2.45	0.137	Brusseau et al., 1991
TCE	2.35	0.107	Minister of Supply and Services, 1993b
c-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
c-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	1.88	0.039	Fetter, 1988
t-DCE	1.87	0.038	Brusseau et al., 1991
t-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	2.12	0.065	Rippen, 1984
1,1-DCE	2.67	0.217	Fetter, 1988
VC	0.6	0.0023	EPA, 1979
VC	1.17	0.0082	Rippen, 1984
VC	0.60	0.0023	Schwarzenbach and Westall, 1981

COEFFICIENTS DE PARTAGE DE DIFFÉRENTS CHLOROÉTHÈNES (D'APRÈS SCHAEERLAEKENS ET AL., 1999)

$$\log K_{oc} = 0.95 \log K_{ow} - 0.2 \quad (\text{Ball and Roberts, 1991})$$

K_{oc} = coefficient de partage carbone organique/eau

K_{ow} = coefficient de partage octanol/eau

Schaerlakens J., Mallants D., Simunek J., van Genuchten M.Th., Feyen J., 1999. Numerical simulation of transport and sequential biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using CHAIN_2D. Hydrol. Process. 13, 2847-2859.

Ball W.P., Roberts P.V., 1991. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Equilibrium - Environmental Science & Technology, vol 25, N°7, p 1223-1235.

ANNEXE II

LISTE MINIMALE DES CODES/SOLUTIONS ANALYTIQUES DISPONIBLES

	Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités			Disponibilité	
		écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation		numériques
	Écoulement monophasique					
	BIOCHLOR 2.2	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption linéaire	dégradation des organo-chlorés (1er ordre) en conditions anaérobies, modélisation possible de 2 zones redox	1D, 3D, solution analytique	Newell et al., 1998 feuille Excel disponible sur www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html gratuit
	BIOMOC 1.0	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, multicomposés	substrat, accepteurs d'électrons, nutriments cellulaires et biomasse active, dégradation séquentielle, cinétiques de Monod + inhibitions compétitive, non compétitive et inhibition de Haldane	2D, DF	Essaid et Bekins, 1997 Konikow et Bredehoeft, 1978 gratuit http://water.usgs.gov/software/biomoc.html
	BIOPLUME III 1.0	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption	biodégradation (aérobie et anaérobie), plusieurs accepteurs d'électrons cinétiques : premier ordre, réaction instantanée et cinétique de Monod	2D, DF	Wilson et al., 2001 gratuit www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html
	BIOREDOX 1.0	monophasique (eau) + phase organique immobile	convection, dispersion, sorption, dissolution (équilibre et non-équilibre local)	transport et dégradation de composés organiques et inorganiques plusieurs zones d'oxydoréduction le long du panache réactions redox couplées entre plusieurs accepteurs et donneurs d'électrons dégradation séquentielle instantanée et du premier ordre	3D, DF	Carey et al., 1998a et b www.craworld.com/environmental/bioredox.asp
	CHAIN_2D	monophasique (eau), non-saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption, transfert de chaleur, équilibre entre phases	biodégradation séquentielle du premier ordre	2D, EF	Schaerlaekens et al., 1999 contact : Simunek, J. jsimunek@ussl.ars.usda.gov
	FEFLOW 5.2	monophasique (eau), non-saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption	biodégradation séquentielle réaction ordre 0, 1 et Monod	3D, EF	www.wasy.de/english/produkte/ffeflow/index.html

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation	numériques	
Ecoulement monophasique					
MODFLOW-SURFACT 2.2	monophasique eau (Richards) ou gaz (eau immobile) phase organique immobile, avec diminution de la saturation en fonction du temps	convection, dispersion, sorption (linéaire + Freundlich), diffusion dans la phase immobile, dissolution et volatilisation de la phase organique, double milieu et fractures	biodégradation avec réaction séquentielle du 1er ordre pour une famille de 5 composés au maximum décroissance radioactive	3D, DF, schémas TVD	http://www.waterloohydrogeologic.com/software/modflow_surfact/modflow_surfact_ov.htm
MT3D99	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption	réactions d'ordre 0, ordre 1 et Monod simple (pas de réactif limitant) module de biodégradation pour les hydrocarbures pétroliers (aérobie et anaérobie avec prise en compte de plusieurs accepteurs d'électrons) et les organo-chlorés (biodégradation séquentielle du premier ordre)	3D, DF, schémas TVD	S.S. Papadopoulos & Associates, Inc. interface disponible avec visualModflow www.rockware.com/catalog/pages/visualmodflowpromt3d99.html
MT3DMS 5.1	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, double-milieu	réactions par composé, sauf si interfacé avec RT3D ou SEAM3D	3D, DF, schémas TVD	Zhang and al., 1999 gratuit http://hydro.geo.ua.edu/mt3d/
Nex, 2004 (Code propriétaire, utilisé dans MACAOH)	monophasique (eau)	convection, dispersion, multicomposés	biodégradation des chloroéthènes en milieu aérobie et anaérobie, plusieurs accepteurs d'électrons, compétition entre les différents composés cinétiques de type Monod + réactif limitant	1D, DF	Nex, 2004 (these de Doctorat IMFS-ADEME/BURGÉAP)

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation	numériques	
Ecoulement monophasique					
PHAST 1.2.1	monophasique (eau)	convection, dispersion, sorption, multicomposés	L'utilisateur rentrant son propre modèle, il définit sa propre séquence, simple ou complexe Tous les accepteurs d'électrons classiques sont présents (O2, NO3, SO4, CO2...)	3D, DF modèle basé sur HST3D et couplé à PHREEQC (géochimie)	gratuit http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/index.html
RBCA Tier 2 ANALYSER	monophasique (eau)	convection, dispersion, adsorption (équilibre / non équilibre local), désorption (cinétique)	biodégradation séquentielle du premier ordre (organo-chlorés), biodégradation instantanée (avec 1 ou plusieurs accepteurs d'électrons) ou avec une cinétique limitante (BTEX)	2D, analytique pour l'écoulement, numérique pour le transport (MOC et ADI)	http://www.scisoftware.com/products/rbca-tier-2_details/rbca-tier-2_details.html
Visual RFLOW (code propriétaire)	monophasique (eau)	convection, dispersion, adsorption	toute série de dégradation peut être définie. La séquence des organo-chlorés et l'oxydation des BTEX peut-être prise en compte dans le modèle. réactions instantanées ou cinétiques du premier ordre ou modèle de type Monod	3D, modèle semi-analytique incluant Modflow pour l'hydrodynamique, une approche de type particule avec dispersion pour le transport et une version évoluée du principe d'additivité pour la résolution de la chimie	Atteia et Guillot, 2005

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation	numériques	
			Ecoulement monophasique		
RT3D 2.5	monophasique (eau)	convection, dispersion, adsorption	6 modules de biodégradation module 1 : dégradation aérobie instantanée des BTEX (1 accepteur d'électrons, O2) module 2 : dégradation aérobie et anaérobie instantanée des BTEX (5 accepteurs d'électrons : O2, NO3, SO4, Fe, méthane (produit)) module 3 : dégradation aérobie et anaérobie des BTEX avec cinétique de Monod (inhibition) et 5 accepteurs d'électrons module 4 : modèle double Monod : 1 accepteur, 1 donneur, 1 biomasse mobile et immobile module 5 : biodégradation séquentielle anaérobie du premier ordre d'une famille de 4 composés module 6 : biodégradation séquentielle aérobie et anaérobie du premier ordre des chloroéthènes (PCE, TCE, DCE, VC, ETH et production de Cl-)	3D, DF, schémas TVD	Clement, 1997 et Clement et al., 2000 gratuit http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm Interfaces : GMS, Visual Modflow, ...
SEAM3D	monophasique (eau) + dissolution phase organique immobile	convection, dispersion, sorption, dissolution	biodégradation aérobie et anaérobie séquentielle d'ordre 0, ordre 1 et Monod simule les chloroéthènes, les accepteurs d'électrons (et leurs espèces réduites) et les produits finaux (ions Cl- et éthylène)	3D, DF	Waddill et Widdowson, 1997 Widdowson et Waddill, 1998 interface avec GMS
VAPOURT	monophasique (gaz) + eau (immobile)	convection, diffusion, sorption, volatilisation, transfert de masse phase gazeuse/aqueuse		2D (coord. cyl.), EF	Mendoza et Frind, 1990 a,b Mendoza, et al., 1992

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation	numériques	
Ecoulement diphasique					
SWANFLOW	diphasique (eau, phase organique) + gaz (immobile)			3D, DF	http://typhoon.mines.edu/software/igwmcsoft/
TOUGH2 2.0	diphasique (eau, gaz)	convection, dispersion, sorption, dissolution et volatilisation (équilibre local) avec module TMVOC, transfert de chaleur, multicomposés		3D, DF	Falta et al., 1989 gratuit http://www-esd.lbl.gov/TOUGH2/
Ecoulement triphasique					
MUFTE_UG 3.8.2 (MULTiphase Flow, Transport and Energy Model on Unstructured Grid)	triphasique (eau, gaz et phase organique)	convection, dispersion, sorption dissolution et volatilisation (équilibre local), transfert de chaleur, multicomposés		3D, EF maillages non structurés avec possibilités de raffinement local du maillage	Helmig et al., 1998 Version UG 3.8.2 élaborée par l'Université de Stuttgart en collaboration avec l'Université de Heidelberg
NAPL3D	triphasique (eau, gaz et organique)	convection, dispersion, sorption, échange entre phases (non-équilibre local), un seul composé organique		3D, EF	Guarnaccia et al, 1997 www.epa.gov/ada/csamos/models/napl.html gratuit
PolluSIM	triphasique (eau, gaz et organique)	convection, dispersion, adsorption, échange entre phases (équilibre local), transferts zone non saturée / atmosphère, double-milieu, multicomposés	cinétique de type Monod, avec applications hydrocarbures modèle de dégradation des composés dissous modèle spécifique de dégradation de la phase organique un seul accepteur d'électrons 2 types de biomasse (biodégradation des composés dissous et de la phase organique)	3D, VF	Contacteur Institut Français du Pétrole Propriété IFP code industriel à vocation commerciale

	Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités			Disponibilité	
		écoulement	dispersion, échanges entre phases	biodégradation		numériques
	Ecoulement triphasique					
	PORFLOW 5.5	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, sorption, transfert de chaleur, espèces chimiques <i>dans une seule phase</i>	Différentes réactions, nombre « illimité » de composés, réactions d'ordre 0, du premier ordre, et réaction séquentielles du premier ordre	3D, VF maillages non-structurés, adaptatifs	www.acricfd.com/software/
	SIMUSCOPP 2.9 (SIMulation des Sites Contaminés par des Produits Pétroliers)	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, adsorption, échange entre phases (équilibre local), multicomposés	cinétique de type Monod, avec applications hydrocarbures modèle de dégradation des composés dissous modèle spécifique de dégradation de la phase organique un seul accepteur d'électrons 2 types de biomasse (biodégradation des composés dissous et de la phase organique)	3D, VF	Le Thiez et al., 1995 Co-développé par IFP, BURGÉAP et ENI. Exploitation commerciale exclusive par les co-propriétaires
	STOMP (Subsurface Transport Over Multiple Phases)	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, sorption, dissolution non-équilibre local volatilisation, transfert de chaleur, multicomposés	réaction du 1 ^{er} ordre	3D, DF schémas TVD	White et al, 1992 http://stomp.pnl.gov/index.stm
	UTCHEM 9.82	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, adsorption, dissolution équilibre et non-équilibre, pas de volatilisation, transfert de chaleur, multicomposés, double milieu	aérobie et anaérobie + dégradation abiotique plusieurs accepteurs d'électrons biomasse à la fois mobile (en phase aqueuse) et fixée à la matrice solide cinétiques de dégradation de Monod, de premier ordre ou instantané inhibition, compétition entre enzymes et cométabolisme	3D, DF, divers schémas de transport	Pope et al., 1999 www.cpgc.utexas.edu/utchem/ gratuit Interface graphique propriétaire, également interface graphique via GMS

DF=différences finies ; EF=éléments finis ; VF=volumes finis

TABLEAU 4 - CODES NUMÉRIQUES ET SOLUTIONS ANALYTIQUES DISPONIBLES POUR SIMULER LE DEVENIR DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LES AQUIFÈRES

Références bibliographiques

Atteia O., Guillot C., 2005. Visual Rflow : a tool to manage biochemical remediation in heterogeneous media – application to pilot scale experiments and field data, ConSoil 2005 (3-7/10), Bordeaux (France), 9 p.

Carey G.R., Van Geel P.J., Murphy J.R., 1998a. BIOREDOX : a coupled biodegradation-redox model for simulating natural and enhanced bioremediation of organic pollutants - V 1.0 User's Guide. Conesta-Rovers & Associates, Waterloo, Ontario, Canada.

Carey G.R., Van Geel P.J., Murphy J.R., McBean E.A., Rovers F.A., 1998b. Full-scale field application of a coupled biodegradation-redox model (BioRedox). In Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchey Eds, Battelle Press, Columbus, OH., 213-218.

Clement T.P., 1997. RT3D, a modular computer code for simulating Reactive multi-species Transport in 3-Dimensional groundwater systems. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

Clement T.P., Johnson C.D., Sun, Y., Klecka G.M. , Bartlett C., 2000. Natural attenuation of chlorinated ethene compounds : model development and field-scale application at the Dover site, Journal of Contaminant Hydrology 42:113–140.

Essaid H.I., Bekins B.A., 1997. BIOMOC, a multispecies solute-transport model with biodegradation. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4022, 68 p.

Falta R.W., Javandel I., Pruess K., Witherspoon P.A., 1989. Density-Driven Flow of Gas in Unsaturated Zone Due to the Evaporation of Volatile Organic Compounds, Water Resources Research 25, 2159-2169.

Guarnaccia J., Pinder G., Fishman M., 1997. NAPL : Simulator Documentation, EPA/600/R-97/010, 222 p.

Helmig, R., Bastian, P., Class, H., Ewing, J., Hinkelmann, R., Huber, R.U., Jakobs, H., Sheta H. 1998. Architecture of the Modular Program System MUFTE-UG for Simulating Multiphase Flow and Transport Processes in Heterogeneous Porous Media. Mathematical Geology, Berlin, Vol. 2, 123-131.

Konikow L.F., Bredehoeft J.D., 1978. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. US Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 7, chap C2, 90p.

Le Thiez P.A., Pottecher G., Côme J.M., 1995. Validation of a General 3-D Numerical Model for Simulating Organic Pollutants Migration and Application to Site Remediation, Int. Conf. on Health, Safety & Environment, June 9-12, New Orleans (USA). SPE 35851, 11 p.

Mendoza C.A., Frind E.O., 1990a. Advective-Dispersive Transport of Dense Organic Vapors in the Unsaturated Zone 1. Model Development, Water Resources Research 26, 379-387.

Mendoza C.A., Frind E.O., 1990b. Advective-Dispersive Transport of Dense Organic Vapors in the Unsaturated Zone 2. Sensitivity Analysis, Water Resources Research 26:388-398.

Mendoza C.A., Hughes B.M., Frind E.O., 1992. Transport of trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: Numerical analysis of a field experiment, Subsurface Contamination by Immiscible Fluids, Weyer (ed), ISBN 90 6191 175 3:221-227.

Newell C. J., Smith A. P., Aziz C. E., Khan T. A., Gonzales J. R., Hass P. E. , 1998. Biochlor : a planning-level natural attenuation model and database for solvent sites. In *Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds*. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchey Eds, Battelle Press, Columbus, OH., pp. 237-242.

Nex F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.

Pope G.A., Sepehrnoori K., Sharma M.M., McKinney D.C., Speitel G.E., Jackson R.E., 1999. Three dimensional NAPL fate and transport model", EPA/600/R-99/011, 145 p.

Schaerlaekens, J., Mallants, D., Simunek, J., Genuchten, M.T.V. and Feyen, J., 1999. Numerical Simulation of Transport and Sequential Biodegradation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons Using CHAIN_2D. *Hydrol. Process.*, 13:2847-2859.

Waddill D.W., Widdowson M.A., 1997. SEAM3D : A numerical model for three-dimensional solute transport and sequential electron acceptor-based bioremediation in groundwater. Prepared for the U.S. Army engineers waterways experiment station.

White M.D., Lenhard R.J., Perkins W.A., Roberson K.R., 1992. Arid-ID engineering simulator design document. Pac. Northw. Lab., Richland, WA, Rep. PNL-8448.

Widdowson M.A., Waddill D.W., 1998. Modeling intrinsic bioremediation of chlorinated solvents in groundwater. In *Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds*. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchey Eds, Battelle Press, Columbus, OH., 225-230.

Wilson J.T., Kampbell D.H., Ferrey M., Estruesta P., 2001. Evaluation of the protocol for natural attenuation of chlorinated solvents : case study at the Twin Cities Army Ammunition Plant. Rapport EPA 600/R-01/025.

Zheng, Chunmiao, Wang P.P, 1999. MT3DMS, a modular three-dimensional multi-species transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Documentation and user's guide, U.S. Army Engineer Research and Development Center Contract Report SERDP-99-1, Vicksburg, MS, 202 p.

ANNEXE III

EXEMPLE D'APPLICATION DES ÉTAPES 4 ET 5 DE LA MÉTHODOLOGIE DE MODÉLISATION

SOMMAIRE DE L'ANNEXE III

INTRODUCTION	105
ETAPE 4 : ACQUISITION ET INTERPRÉTATION DES DONNÉES, MISE À JOUR DE LA SCHÉMATISATION ET CHOIX DE(S) L'OUTIL(S) DE CALCUL.....	105
Phase 4.1 Acquisition des données.....	105
Phase 4.2 Interprétation analytique des résultats.....	117
Phase 4.2.1 zone source.....	117
Phase 4.2.2 panache de composés dissous dans la nappe.....	119
Phase 4.3 mise à jour de la schématisation, choix définitif des outils de calcul.....	121
Phase 4.3.1 modèle local pour la modélisation des mécanismes dans la zone source.....	122
Phase 4.3.2 modèle régional pour la modélisation des mécanismes dans le panache d'organo- chlorés dissous.....	123
ETAPE 5 : CONSTRUCTION ET MISE EN ŒUVRE DES MODÈLES.....	125
Phase 5.1 modèle local - construction, calage, étude de sensibilité, simulations prévisionnelles..	125
Phase 5.1.1 présentation du code UTCHEM.....	125
Phase 5.1.2 schématisation du domaine.....	126
Phase 5.1.3 stratégie de calage.....	128
Phase 5.1.4 étude de sensibilité.....	136
Phase 5.1.5 simulations prévisionnelles.....	137
Phase 5.1.6 conclusion.....	137
Phase 5.2 modèle régional - construction, calage, étude de sensibilité, simulations prévisionnelles	138
Phase 5.2.1 présentation des codes MODFLOW et RT3D.....	138
Phase 5.2.2 schématisation et construction du modèle régional.....	140
Phase 5.2.3 calage et couplage du modèle régional avec le modèle local.....	144
Phase 5.2.4 simulations prévisionnelles.....	169
Phase 5.3 conclusions de l'étape 5.....	175

INTRODUCTION

Cette annexe illustre la mise en œuvre, sur l'un des sites industriels du programme MACAOH, des étapes 4 et 5 de la méthodologie de modélisation décrite dans le corps de ce guide (chapitre 4.4) en suivant la démarche du logigramme de la Figure 20. Ces étapes sont présentées avec un découpage en phases pour en faciliter la lecture.

L'objectif est ici d'illustrer la méthode. Cette annexe ne représente donc pas un exemple de contenu d'un rapport d'étude.

ETAPE 4 : ACQUISITION ET INTERPRÉTATION DES DONNÉES, MISE À JOUR DE LA SCHÉMATISATION ET CHOIX DE(S) L'OUTIL(S) DE CALCUL

PHASE 4.1 ACQUISITION DES DONNEES

Ce chapitre présente une synthèse des données de caractérisation de la pollution

Le site d'étude « A » (superficie 13,5 hectares) est situé sur une zone industrielle, avec des terrains agricoles, des habitations et un cours d'eau situés à proximité (Figure 21).

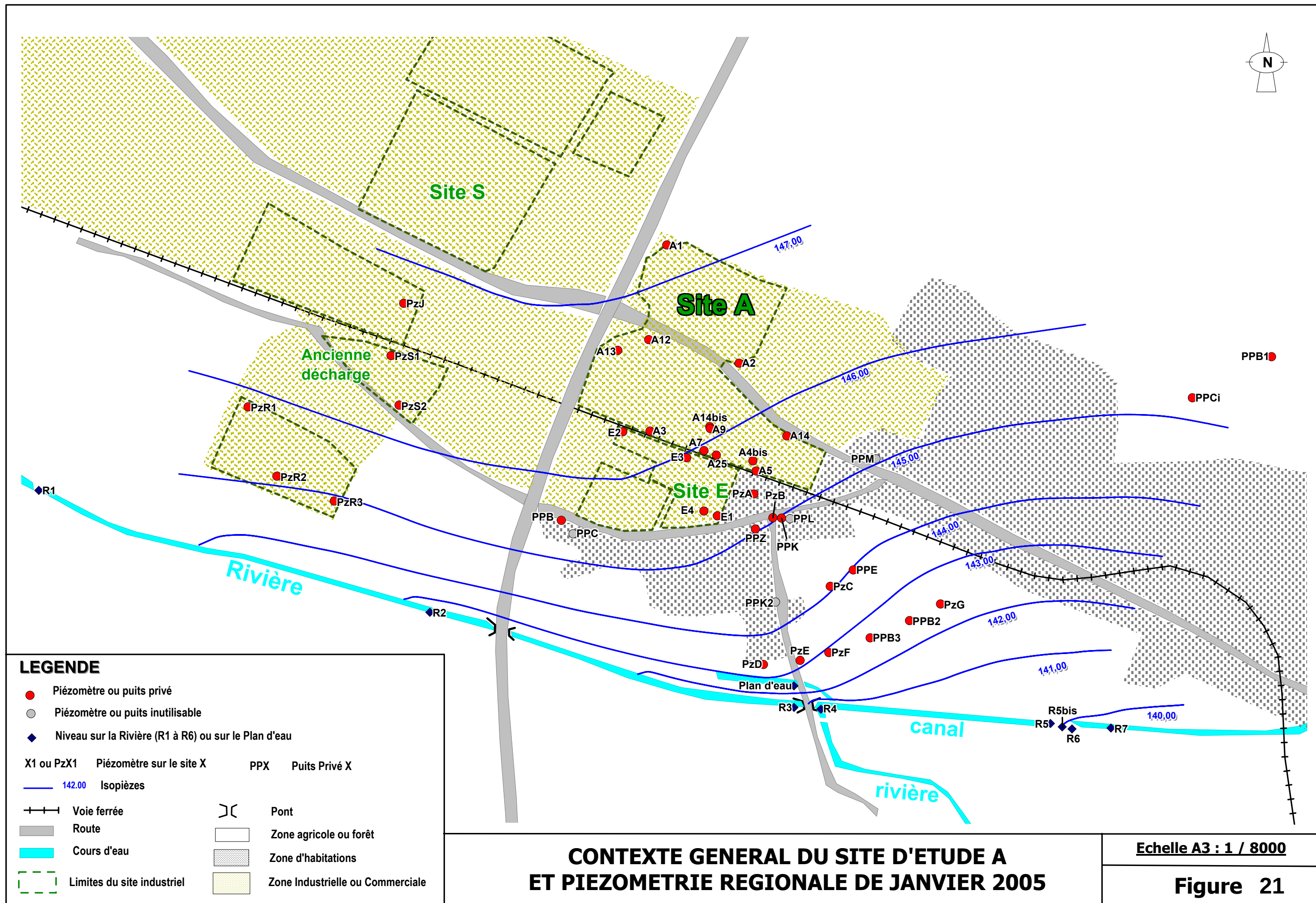
L'acquisition des données (géologie, piézométrie, paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs, concentrations dans les matrices sol/eau/air, conditions redox et géochimiques de la nappe) a été menée en **plusieurs campagnes d'investigations** dans le cadre du programme MACAOH (4 phases entre 2002 et 2005), sur la base de données documentaires et d'études antérieures réalisées sur le site (1993 à 2001). Compte tenu des hétérogénéités du milieu souterrain et de la pollution, les investigations de terrain se sont attachées plus particulièrement à caractériser les **hétérogénéités verticales notamment au droit de la zone source**.

La **coupe géologique synthétique** est la suivante (de haut en bas) :

- ◆ des remblais sableux atteignant localement 2 m d'épaisseur ;
- ◆ des sables moyens Pliocène correspondant aux alluvions du cours d'eau, jusqu'à 5 ou 6 m de profondeur ;
- ◆ un horizon intermédiaire composé en tête de graviers et de sables Pliocène puis d'une couche interface entre les alluvions et les marnes sur une épaisseur totale comprise entre quelques décimètres et 2,50 m ;
- ◆ des marnes grises Oligocène formant le substratum de l'aquifère, vers 6 à 7 m de profondeur au droit du site. Le pendage du substratum suit approximativement celui du terrain naturel.

Les investigations de terrain ont également mis en évidence un bloc de béton dans la nappe localisé en aval hydraulique immédiat de la zone source principale du site A, entre les piézomètres A16, A10, A11 et A22.

Les sables et graviers abritent une **nappe libre** d'une puissance variant de 1 à 5 m. L'écoulement se fait du Nord-Nord-Ouest vers le Sud-Sud-Est avec un **gradient croissant** entre le site ($i \approx 0,25\%$) et la rivière ($i \approx 1\%$) (Figure 21) et de **fortes variations saisonnières du sens d'écoulement** (amplitude de 30° environ entre 2002 et 2005, cf. Figure). Cette rivière est naturelle dans sa portion amont. A partir du pont entre R3 et R4 (Figure 21), elle se divise en 2 bras, l'un est canalisé et présente 2 déversoirs (entre les points de mesure R3 et R4 et R5 et R7), l'autre étant le lit naturel partant vers le sud. Les niveaux d'eau dans la rivière, et tout particulièrement dans le bras canalisé, sont dépendants du niveau des déversoirs, lesquels influencent notablement la direction des écoulements d'eau souterraine au droit et en aval du site.





Cette nappe est **exploitée en aval** de la zone industrielle **par des particuliers pour l'arrosage de jardins privés et l'abreuvement d'animaux** (puits PPZ, PPK, PPB2 et PPB3 – cf. Figure 21).

Les **caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives moyennes de l'aquifère** (alluvions sableuses) au droit du site A sont les suivantes : perméabilité horizontale moyenne de l'ordre de 3.10^{-4} m/s, coefficient d'emménagement moyen de l'ordre de 6%, porosité totale moyenne de l'ordre de 40%, teneur moyenne en carbone organique de l'ordre de 0,09%, dispersion latérale apparente inférieure à 8 m pour une distance d'observation de 60 m environ (données issues d'un traçage non réactif entre les piézomètres A14bis et A23-A24). La vitesse moyenne de Darcy varie entre 0,8 à 1,5 m/j au droit du site avec de fortes variations selon la position de l'ouvrage (facteur 2 à 50) et la date de mesure (facteur 1 à 4). Le Tableau 5 présente ces paramètres différenciés par horizon lithologique.

Horizon lithologique	Epaisseur (m)	Porosité totale, ϕ (%)	Perméabilité horizontale K_h (m/s)	Teneur en carbone organique f_{oc} (% MS)	Teneur en argile (% MS)	Masse volumique des terrains saturés en eau $\rho_{t,sat}$ (g/cm ³)
Alluvions sableuses	4 à 5 m	31 à 45	2.10^{-4} à 4.10^{-3}	0,02 à 0,22	1,7 à 2,0	1,9 à 2,1
Horizon intermédiaire (graviers et sables, interface)	0 à 2	36	2 à 7.10^{-4}	0,17	4,7	2,0
Marnes	> 1	21	$\# 10^{-10}$	0,47	47	2,3

TABLEAU 5 - PARAMÈTRES HYDRODYNAMIQUES DES HORIZONS LITHOLOGIQUES AU DROIT DU SITE A

L'activité industrielle du site A, qui a démarré en 1959, est la mécanique. Différents produits chimiques ont été stockés et utilisés :

- ◆ des huiles de coupe (dont certaines contiennent des paraffines chlorées), parfois de nature dite hydrosolubles (dont une huile minérale sous forme d'émulsion),
- ◆ des huiles de rectification (bains de solvants pétroliers et mélange 95-5% d'éthanol et d'acide nitrique),
- ◆ des composés organo-chlorés (TCE, PCE, 1,1,1-TCA),
- ◆ des produits pétroliers (gazole, pétrole lampant, white spirit).

En amont hydraulique du site A, le site « S » a également utilisé du PCE et du TCE dans un ancien atelier d'usinage (Figure 21). En aval hydraulique, le site « E » a stocké et utilisé du TCE (jusqu'en 1997) et du 1,1,1-TCA (jusqu'en 1990) mais également d'autres produits pouvant interférer avec la pollution du site A (essence, acétone, méthyl-éthyl-cétone, toluène, acétate d'éthyle, polyol, dichlorométhane).

Les reconnaissances **sur le site A** ont été réalisées sur **plusieurs sources potentielles** de pollution du milieu souterrain :

- ◆ **composés organo-chlorés aliphatiques** :
 - deux sources de type TCE et PCE au niveau des stockages du hall 100 (au droit des piézomètres A8-A9-A14bis-A16-A17 et A6), **la source principale étant celle au droit de la cave**,
 - une source de type TCE et PCE à l'est du site à proximité de la voie ferrée (stockage de fûts, à l'est du piézomètre A5),
 - d'autres sources potentielles de TCE résultant de la présence de machines à laver,
- ◆ **hydrocarbures pétroliers** (lesquels peuvent avoir une influence sur la biodégradation des organo-chlorés) :
 - zone de broyage des copeaux : présence d'une phase organique au toit de la nappe au droit des piézomètres A4bis et A5 (composés relativement solubles et peu volatils, avec des teneurs faibles en BTEX),
 - zone impactée par une fuite d'huile provenant d'un caniveau en grès dans le hall 100 : présence d'une émulsion blanchâtre au droit des piézomètres A19 et A22 (huile hydrosoluble, chaînes carbonées jusqu'à C40, voire plus).

Au terme des investigations, il s'avère que la **zone source principale de pollution en composés organo-chlorés aliphatiques du site A** est située au droit de la cave du Hall100 (au droit des piézomètres A8-A9-A14bis-A16-A17). Cette cave (146,75 m NGF) a accueilli une cuve de stockage de TCE et de PCE jusqu'à la fin des années 1980. Les débordements successifs de cette cuve ont impacté l'aquifère sur une superficie de 25 m² environ (5 m x 5 m) avec un volume cumulé estimé à quelques mètres cubes. Cette source de pollution est caractérisée par le profil de concentrations dans les sols présenté Figure 23 et les saturations en phase organique présentées Tableau 6 :

- dans la zone source, **l'essentiel de la pollution est située à l'interface alluvions/marnes** avec des concentrations atteignant **60 g/kg MS** (saturation # 0,6 à 25 %, composition PCE/TCE 40/60 en fraction molaire). Le toit des marnes est fortement impacté (saturation # 12 %, composition 63/37 en PCE/TCE), les alluvions sableuses étant quasiment exemptes d'organo-chlorés ;
- en limite latérale de la zone source, la zone saturée est faiblement polluée (maximum 55 mg/kg MS). Dans la zone non saturée, les plus fortes concentrations sont de 140 mg/kg MS, peut-être dues à l'accumulation de vapeurs sous la dalle du bâtiment industriel.

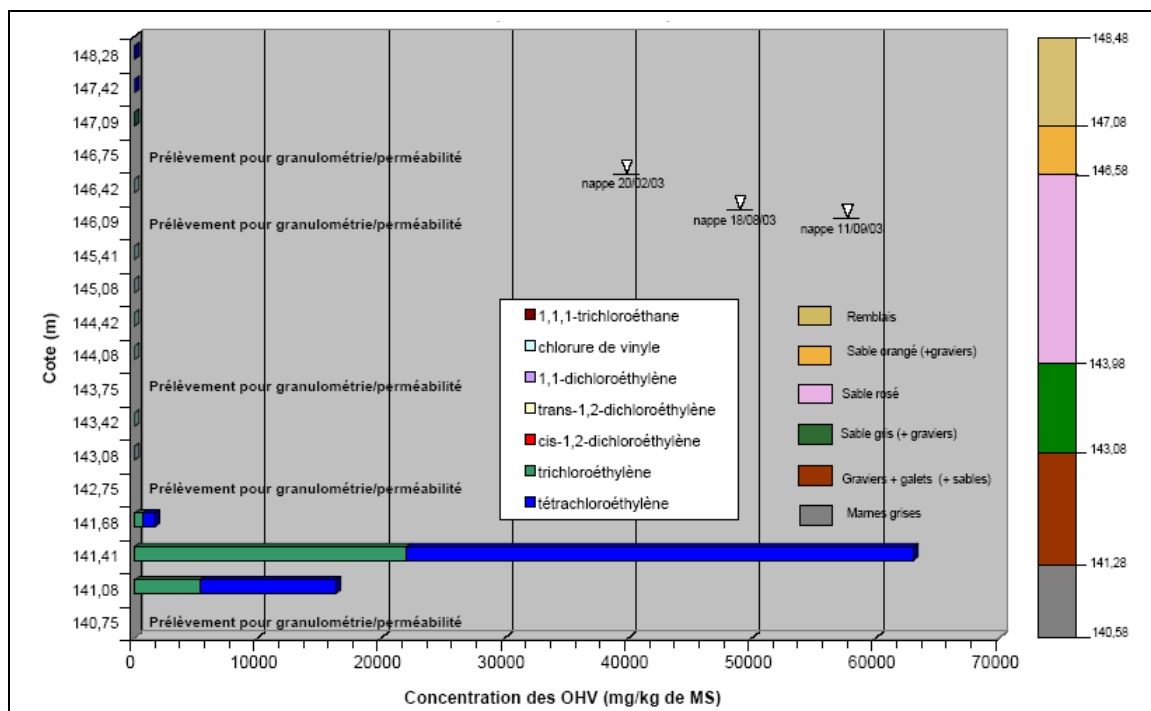


FIGURE 23 - PROFIL DES CONCENTRATIONS EN ORGANO-CHLORÉS DANS LES SOLS, SOURCE PRINCIPALE, SITE A

Localisation de l'échantillon (m NGF, limite / centre de la zone source)	Concentration totale en organo-chlorés (mg/kg MS)	Saturation de la phase organique* (%)	Composition de la phase organique* (fraction molaire en %)			Concentrations dans l'eau à l'équilibre* (mg/l)		
			PCE	TCE	Cis-DCE	PCE	TCE	Cis-DCE
148.2, limite - ZNS**	136,1	0	-	-	-	123	110	0,54
145.2, limite - ZS	54,6	0	-	-	-	2,0	144	79
141.7, centre - ZS	1 640	0,59	59	41	< 0,1	88	454	1,2
141.4, centre - ZS	63 000	25	60	40	< 0,1	90	443	1,1
141.1, centre - ZS	16 300	12	63	37	< 0,1	94	408	1,3

* calculées à l'équilibre à l'aide du logiciel NAPLANAL à partir des concentrations dans les sols, de la porosité totale, de la teneur en carbone organique des terrains et de leur teneur en eau pour l'échantillon en ZNS

** pour cet échantillon, les concentrations dans l'eau à l'équilibre présentées sont celles dans l'eau interstitielle (S_w # 0,11) et les concentrations dans la phase gazeuse sont 137 g/m³ en PCE, 53,3 g/m³ en TCE et 0,17 g/m³ en Cis-DCE

**TABLEAU 6 - RÉPARTITION DES ORGANO-CHLORÉS DANS LES SOLS -
SOURCE PRINCIPALE DU SITE A EN 2003**

La caractérisation **en 2D du panache de composés dissous (organo-chlorés et paramètres géochimiques)** a été menée à partir de prélèvements moyens (pompe) et d'analyses d'eau de nappe dans les différents piézomètres et puits privés sur et autour du site. Les analyses ont porté sur les paramètres suivants :

- les composés organo-chlorés aliphatiques : chloroéthènes (cf. Figure 26),
- les produits finaux de la dégradation anaérobie : méthane, éthène, éthane (cf. Figure 28 et Figure 26),
- des paramètres mesurés sur le terrain : potentiel redox, oxygène dissous, alcalinité et Fe²⁺ principalement (cf. Figure 27 et Figure 28),
- les anions : sulfates et chlorures principalement (cf. Figure 28),
- les sources de carbone : COD principalement, les BTEX et hydrocarbures totaux étant présents en faibles concentrations (cf. Figure 27).

Les cartographies des panaches mettent en évidence :

- une **forte hétérogénéité des concentrations en composés organo-chlorés à proximité de la zone source** et jusqu'en limite du site A (facteur supérieur à 20 sur la somme des concentrations en organo-chlorés + éthène + éthane, cf. Figure 29) ;
- un recouvrement des panaches issus des différentes zones sources d'organo-chlorés et d'hydrocarbures (site A et site E) qui, couplé à la variation de direction des écoulements et à la divergence des écoulements induite par la présence d'un bloc de béton à proximité de la zone source principale, génère un panache plus large que celui attendu par la seule dispersion latérale ;
- des **conditions anaérobies très réduites (production de méthane) au droit du site A et aérobies en aval hydraulique** (recharge en oxygène dissous) ;
- la présence **d'intermédiaires métaboliques** de la déchloration réductrice des PCE et TCE jusqu'aux produits finaux de dégradation (éthène, éthane) ;
- des concentrations en **carbone organique dissous relativement élevées** (dues en partie aux sources de composés organo-solubles sur le site A, éthanol par exemple).

Une interprétation plus détaillée est proposée dans le cadre de l'évaluation qualitative de la bio-atténuation des composés organo-chlorés aliphatiques (phase 4.2.2.)

La caractérisation du **panache de composés dissous (organo-chlorés et paramètres géochimiques) en 3D** a été réalisée au moyen de prélèvements et d'analyses multi-niveaux d'eau de la nappe au droit de plusieurs piézomètres situés à différentes distances de la source (cf. Figure 25) : zone source (A14bis, x#0), limite du site A (A25, x#60 m) et zone agricole en aval éloigné (PzC, x#460 m).

Du fait d'écoulements verticaux de la nappe au droit de la source principale (induits probablement par la présence du bloc de béton), le profil de concentrations est homogène au droit du piézomètre A14bis.

Par contre, les profils en limite de site (piézomètre A25) et plus loin en aval (PzC) rendent compte d'une **distribution verticale hétérogène des composés organo-chlorés, avec des concentrations plus élevées d'un facteur 5 à 10 en fond d'aquifère.**

Le profil du piézomètre A25 présente également des concentrations plus élevées dans la partie supérieure de la nappe. Il s'agit d'un pic de concentration lié à une fuite d'huile hydrosoluble à proximité de A19 qui a migré vers le piézomètre A25 sous forme d'une émulsion (mélange d'eau, d'hydrocarbures et d'organo-chlorés dont la masse volumique est plus faible que celle de l'eau).

Enfin, les données mesurées ont mis en évidence l'apport en fond d'aquifère de composés organo-chlorés provenant du site E, notamment du 1,1,1-TCA et du 1,1-DCE, produit de dégradation abiotique du 1,1,1-TCA (non visible sur le profil du piézomètre PzC).

Des mesures de **gaz dans la zone non saturée et à l'interface sol/air atmosphérique** ont par ailleurs été réalisées en 3 endroits dans le panache de composés organo-chlorés dissous à l'aval du site A (A23, PzC, PPB3). Aucun prélèvement n'a été effectué au droit de la zone source, compte tenu de la présence d'une dalle de béton.

Seules les mesures de concentrations et de flux en limite du site A (A23) rendent compte de valeurs supérieures aux limites de quantification. A proximité du piézomètre A23, le profil de concentrations en PCE, TCE et Cis-DCE ($\# 1$ à 10 mg/m^3) dans l'air de la zone non saturée montre une augmentation des concentrations avec la profondeur (Figure 24). Les flux mesurés sont cependant faibles ($\#1 \text{ mg/m}^2/\text{j}$ pour le TCE).

Au droit des 2 autres points de mesures (PzC et PPB3), les concentrations en composés organo-chlorés dissous dans la nappe ne sont pas suffisamment élevées pour générer des concentrations dans l'air de la zone non saturée ou des flux de vapeurs supérieurs aux limites de quantification ($\text{LQ} < 0,4 \text{ mg/m}^3$ pour les concentrations et $\text{LQ} < 1 \text{ mg/m}^2/\text{j}$ pour les flux).

Les mesures réalisées au droit des piézomètres A23 et PzC, cohérentes entre elles, permettent toutefois d'apprécier la décroissance des flux de vapeurs issus de la nappe en fonction de l'éloignement de la zone source.

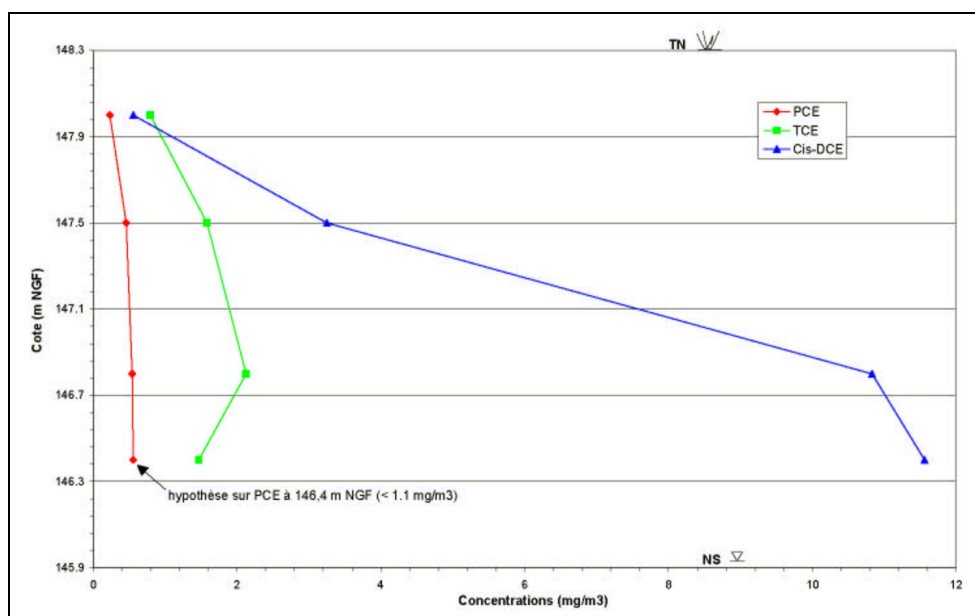


FIGURE 24 - PROFIL DES CONCENTRATIONS EN ORGANO-CHLORÉS DANS LA PHASE GAZEUSE DE LA ZNS À PROXIMITÉ DU PIÉZOMÈTRE A23 EN LIMITE DU SITE A

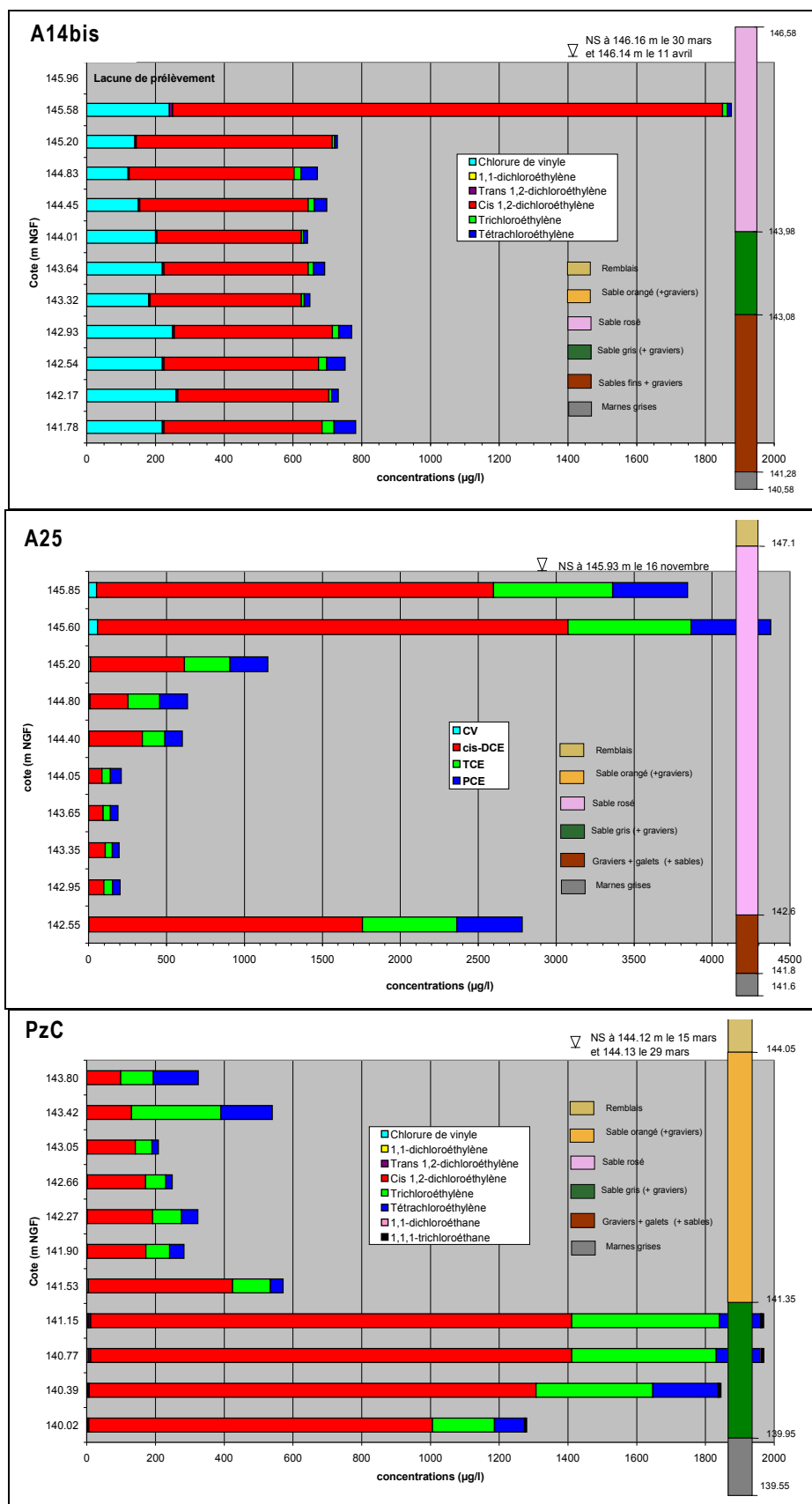
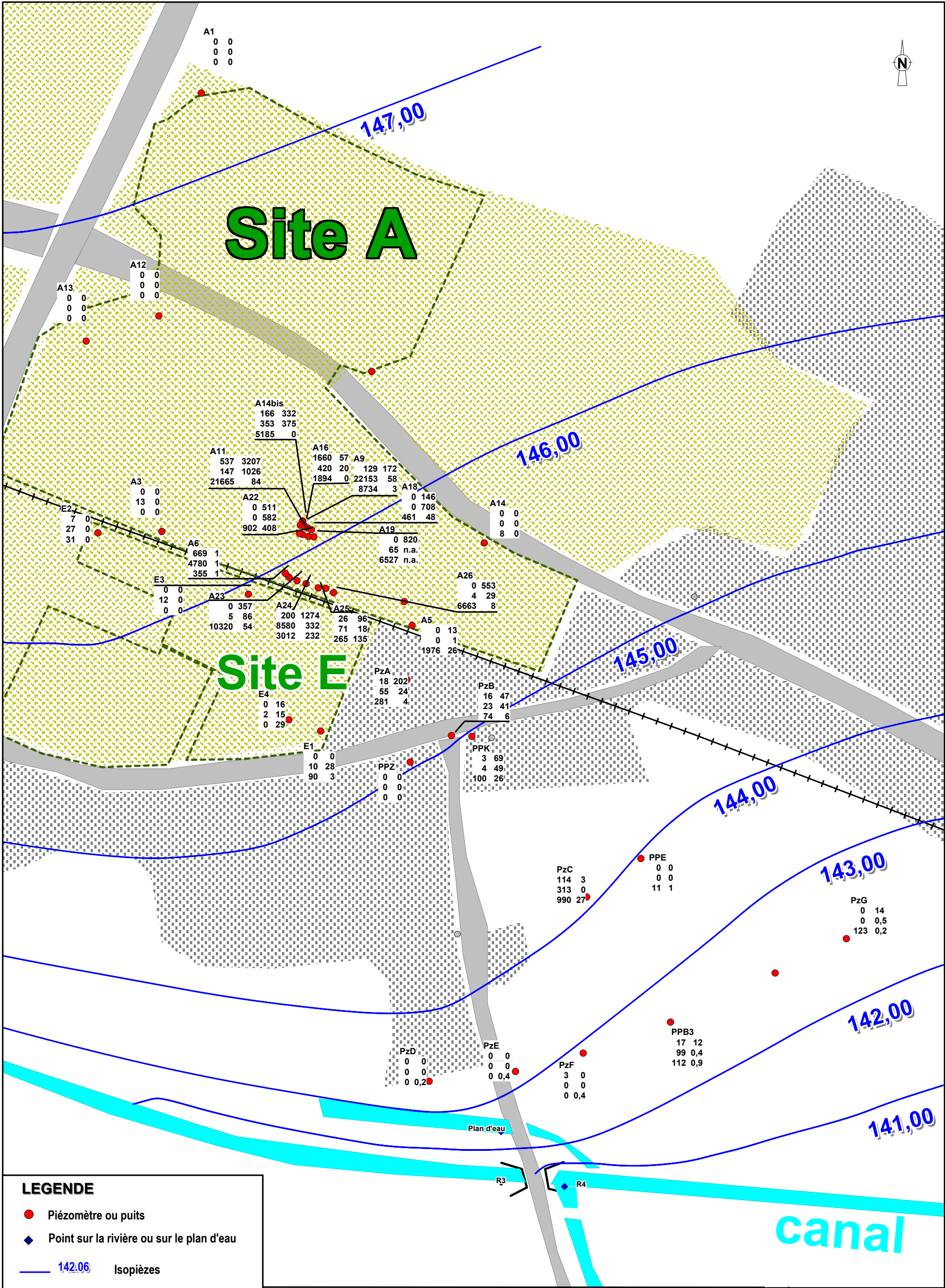


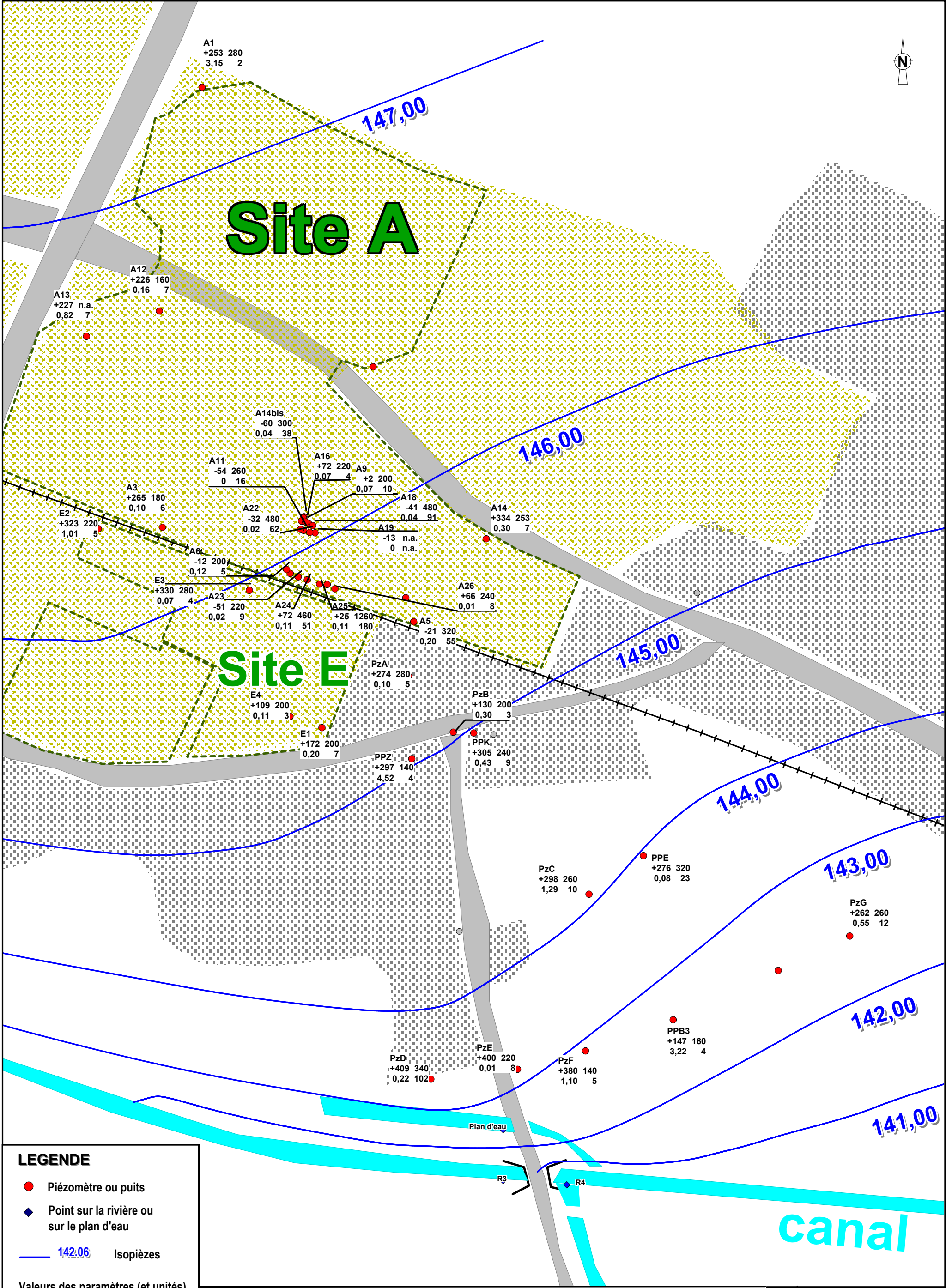
FIGURE 25 - DISTRIBUTION VERTICALE DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS DANS L'EAU - PIÉZOMÈTRES A14BIS, A25, PZC



Panaches en PCE, TCE, Cis-DCE, CV, Ethène
et Ethane dans la nappe - Janvier 2005

Echelle A3 : 1 / 3500

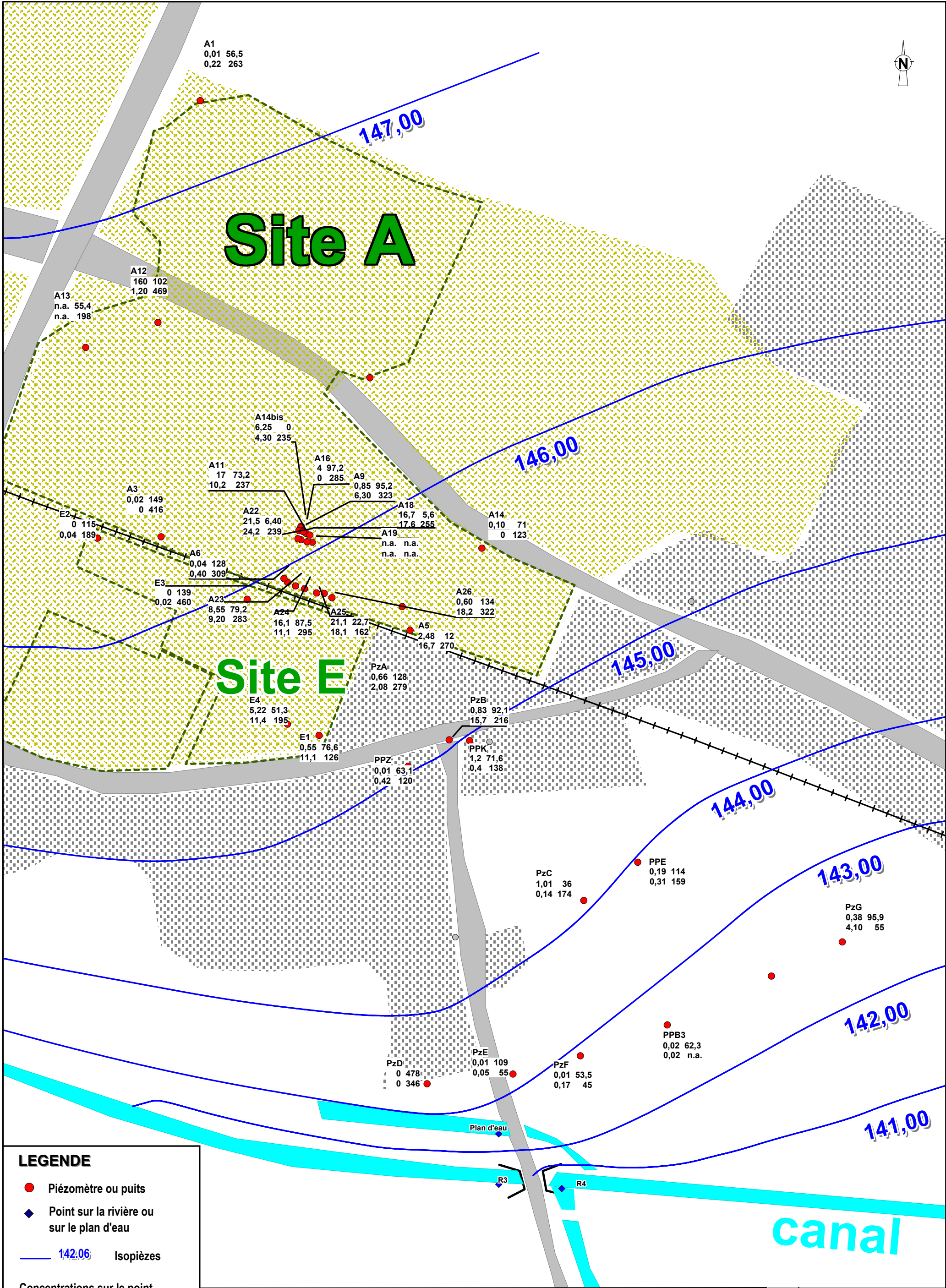
Figure 26



Panaches en Potentiel Redox corrigé, Oxygène dissous, Alcalinité et COD dans la nappe - Janvier 2005

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 27



Panaches en Méthane, Fer ferreux, Sulfates et Chlorures dans la nappe - Janvier 2005

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 28

PHASE 4.2 INTERPRÉTATION ANALYTIQUE DES RÉSULTATS

L'interprétation des données s'appuie sur les méthodologies développées dans le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères » (étape 2 (évaluation qualitative) et étape 3 (évaluation quantitative)).

Phase 4.2.1 zone source

Compte tenu de la forte hétérogénéité des concentrations en organo-chlorés dans la nappe au droit de la zone source, la **schématisation verticale de la zone source** est réalisée selon 2 jeux de données :

- **une situation moyenne** qui rend compte de concentrations totales (somme des concentrations en chloroéthènes + éthène + éthane exprimée en $\mu\text{mol/l}$, cf. Figure 29) variant de 11 à 265 $\mu\text{mol/l}$ dans la zone source. Cette situation correspond à une distribution verticale de phase organique dans les sols avec un mélange PCE/TCE de 59-41% en fraction molaire et des caractéristiques hydrodynamiques moyennes (cf. Tableau 7). Certains paramètres sont « calés » pour atteindre une concentration moyenne totale (avec une hypothèse équilibre local) de l'ordre de 100 $\mu\text{mol/l}$;
- **une situation maximale** qui rend compte de concentrations totales au centre de la zone source (piézomètre A9) de l'ordre de 260 $\mu\text{mol/l}$ (cf. Figure 29). Cette situation est basée sur la distribution verticale de phase organique et des caractéristiques hydrodynamiques mesurées au centre de la zone source. La concentration moyenne totale (avec une hypothèse équilibre local) est de l'ordre de 380 $\mu\text{mol/l}$.

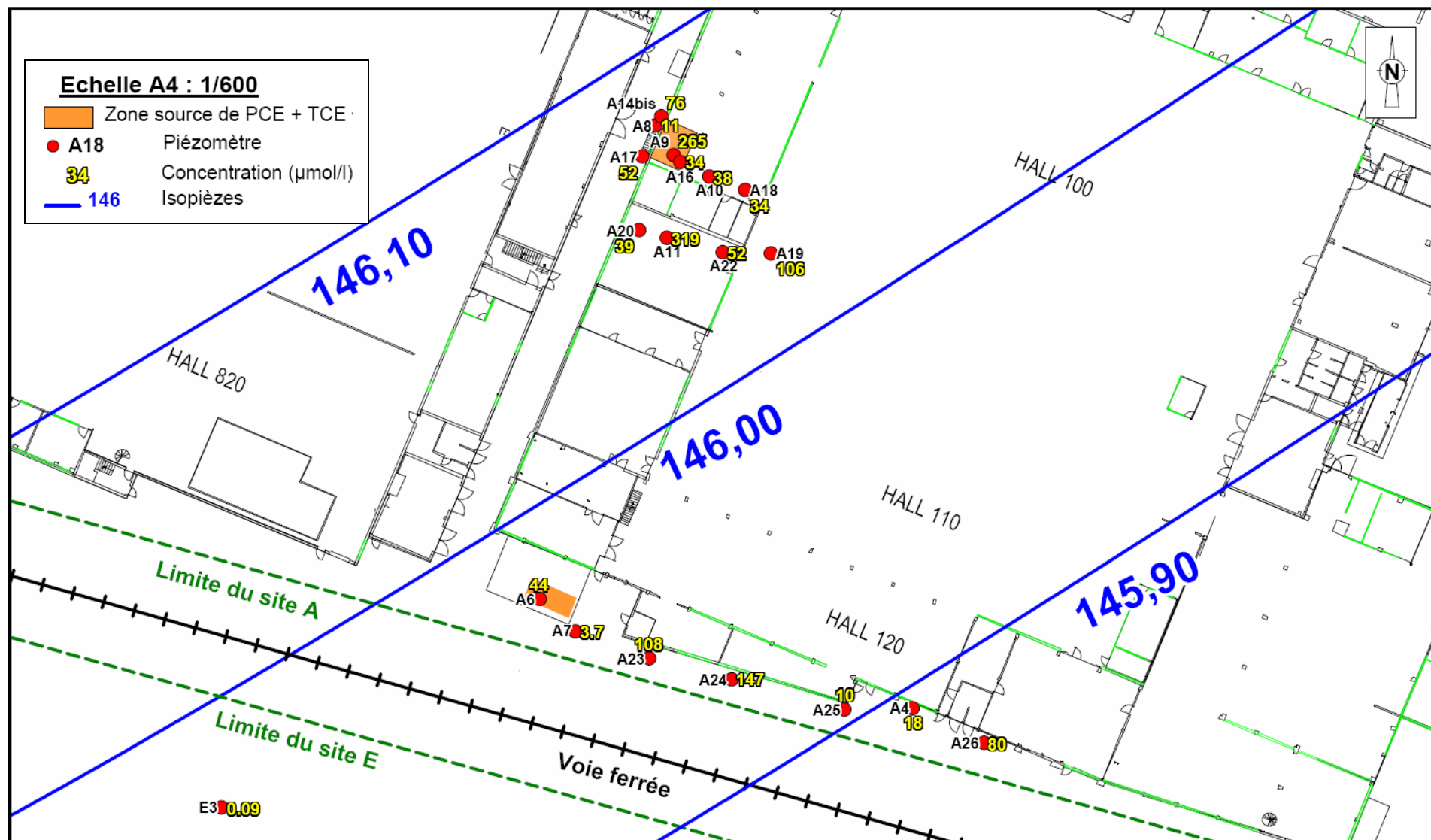
Pour la suite de l'étude, le scénario « situation moyenne » sera retenue.

En considérant une zone source uniforme sur une superficie de 25 m² et peu évolutive entre 2003 et 2005, le **volume de phase organique est compris entre 500 et 750 L**, soit entre 780 à 1200 kg (masse molaire de 151,9 g/mol et masse volumique de 1,56 kg/L).

Lithologie	K_h	e	T	Saturation phase organique (%)	Concentration dans l'eau (mg/l)		Concentration totale $\mu\text{mol/l}$
	m/s	m	(m ² /s)		PCE	TCE	
Sables	$1,7 \cdot 10^{-4}$	4,0	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0%	0	0	0
Graviers et sables	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,35	$1,7 \cdot 10^{-5}$	20%	88	451	3963
Interface alluvions/marnes	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,17	$8,2 \cdot 10^{-7}$	20%	88	451	3963
Marnes	$8,0 \cdot 10^{-9}$	0,50	$4 \cdot 10^{-9}$	5%	88	451	3963
Aquifère (hors marnes)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	4,5	$7,1 \cdot 10^{-4}$	-	2,2	11	99

TABLEAU 7 - SCHÉMATISATION ANALYTIQUE « MOYENNE » DE LA ZONE SOURCE EN 2003-2005

L'atténuation de ce volume de phase organique par dissolution est évaluée à partir du flux de composés dissous transportés par la nappe en aval immédiat de la zone source. Ce flux est estimé à partir d'une ligne de piézomètres perpendiculaire à l'écoulement (ligne joignant les piézomètres A20 et A18, à environ 10 m en aval de la zone source) sur la base des concentrations en chloroéthènes, éthène et éthane et des vitesses de nappe mesurées lors de 2 campagnes (2003 et 2005). **Le flux massique total issu de la zone source ainsi calculé est compris entre 23 et 31 kg/an** (soit un flux volumique d'environ 15 à 20 L de phase organique / an).

FIGURE 29 - CONCENTRATIONS DE LA SOMME CHLOROÉTHÈNES + ÉTHÈNE + ÉTHANE AU DROIT DU SITE A EN JANVIER 2005 ($\mu\text{MOL/L}$)

Cette estimation est une valeur approchée du fait des incertitudes sur les sections représentatives, des variations de la piézométrie et des concentrations et des hétérogénéités verticales des vitesses de nappe (la vitesse maximale mesurée localement est environ 50 fois supérieure à la vitesse moyenne).

Bien que la phase organique soit présente principalement dans la zone saturée, **l'atténuation de la zone source par volatilisation** est évaluée par le flux de vapeurs issu de la volatilisation des composés dissous au droit de la zone source. Selon la méthode employée (extrapolation des mesures faites au droit du piézomètre A23 ou modélisation à l'équilibre de la volatilisation depuis une source nappe (Tableau 8), le flux diffusif de volatilisation au droit de la zone source (en négligeant les éventuels flux convectifs et sans tenir compte de l'accumulation des vapeurs sous la dalle des bâtiments industriels) est estimée **au maximum à 0,5 kg/an**, soit moins de 2% du flux de dissolution.

Dans la zone source actuelle, la dissolution est donc le principal mécanisme d'atténuation naturelle, le temps nécessaire à sa disparition étant compris **entre 25 et 50 ans** (500 à 750 L de phase organique en 2005, flux de dissolution constant compris entre 15 et 20 L/an).

Composé	Concentrations maximales dans la nappe mesurées en zone source (µg/l)	Flux de vapeurs (mg/m ² /j)	
		Modélisation à l'équilibre local	Extrapolation des mesures sur A23
PCE	1660	0,21	< 10
TCE	22153	2,5	13
Cis-DCE	8734	1,1	< 12
CV	172	0,012	< 1,7
Ethène	58	0,056	1,2
Ethane	3	0,0065	0,14
TOTAL	274 µmol/l	34 µmol/m ² /j	140 (< 360) µmol/m ² /j

TABLEAU 8 - ESTIMATION DU FLUX DE VOLATILISATION AU DROIT DE LA ZONE SOURCE

Phase 4.2.2 panache de composés dissous dans la nappe

Dans un premier temps, **l'évaluation qualitative de la biodégradation des composés organo-chlorés dans la nappe**, réalisée sur la base des cartographies interprétées des panaches et de la méthodologie présentée dans l'étape 2 du Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères », rend compte :

- ♦ **d'une déchloration réductrice du PCE et du TCE, très efficace au droit de la zone source (x = 0 à 8 m), puis moins efficace mais persistante jusqu'à l'aval du site A (x = 8 à 120 m), entre la voie ferrée et le piézomètre PzA** (limite située au niveau de l'isopièze 145,50 m NGF en janvier 2005,). Les conditions réduites, méthanogènes (CH₄ > 2 mg/l, O₂ # 0 mg/l), sont générées par la présence de fortes concentrations en carbone accessible (COD transformé en CO₂ qui est à son tour réduit en méthane). L'origine de ce carbone accessible est vraisemblablement une fuite sur le site A de composés organo-solubles (éthanol, émulsion d'huile...). Les conditions ne sont cependant pas suffisamment réduites pour permettre une déchloration réductrice aboutie sur le site (conversion totale en éthène et éthane) et éviter ainsi un impact à l'extérieur du site, en particulier au niveau des puits privés (PPK par exemple) où le CV est présent en concentrations importantes ;
- ♦ **de conditions aérobies, non favorables à la déchloration séquentielle des organo-chlorés, ensuite.**

Du fait de la variation des directions d'écoulement (dont l'évolution n'est pas connue avec précision), des divergences d'écoulement à proximité de la zone source principale (présence du bloc de béton) mais aussi de la multiplicité des zones sources en organo-chlorés sur la zone industrielle (sites A et E), le **transport hydrodispersif et réactif des composés dans la nappe** devrait formellement tenir compte des hétérogénéités et du caractère transitoire des écoulements.

Dans un second temps, **l'évaluation quantitative des mécanismes d'atténuation naturelle (AN) dans le panache d'organo-chlorés dissous a été menée en 2D** sur la base des cartographies interprétées des panaches et de la méthodologie présentée dans l'étape 3 du Guide MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

Cette méthode d'évaluation permet de rendre compte, d'une part, de la contribution de chaque mécanisme de l'AN¹¹ dans l'évolution des concentrations observées en organo-chlorés entre 2 sections successives du panache et, d'autre part, des vitesses de biodégradation des organo-chlorés dans chaque zone redox. La méthode implique des hypothèses sur les vitesses de biodégradation (moyenne/maximum).

Cette évaluation quantitative des mécanismes, basée sur des bilans de masse dans différents volumes de contrôle, a été menée sur plusieurs sections du panache (deux zones réductrices avec des cinétiques de biodégradation différentes, de $x \# 0$ à 8 m puis de $x \# 8$ à 120 m ; une zone aérobie de $x \# 120$ à 650 m), en retenant des scénarii de référence pour chaque section ainsi que des études de sensibilité sur les différents paramètres de l'estimation. Les conclusions de cette évaluation peuvent être résumées comme suit :

● **les mécanismes prépondérants de l'AN** expliquant l'évolution des concentrations entre 2 sections successives du panache sont :

- dans l'hypothèse de vitesses de biodégradation moyennes, pour tous les organo-chlorés sauf l'éthane (bilan non cohérent), les effets de dilution liés à la variation temporelle de la direction d'écoulement (60 à 80% de l'atténuation des concentrations) et la biodégradation (10 à 35%) sont les mécanismes prépondérants,
- dans l'hypothèse de vitesses de biodégradation maximales, pour tous les organo-chlorés sauf le Cis-DCE et le CV, la biodégradation (60 à 100% de l'atténuation des concentrations) et les effets de dilution liés à la variation temporelle de la direction d'écoulement (0 à 30%) sont les mécanismes prépondérants. Pour le Cis-DCE et le CV, la dilution reste plus importante (50 à 60%) que la biodégradation ($\# 30\%$),
- dans les 2 hypothèses, la somme des contributions de la dispersion et de la volatilisation varie entre 0 et 15 % et la recharge météorique par le lessivage des vapeurs est nulle,
- d'une manière générale, si les études de sensibilité ont permis d'estimer la gamme de variation de la part de chaque mécanisme dans l'atténuation naturelle des concentrations, les mécanismes prépondérants restent dans tous les cas la dilution et la biodégradation (l'ordre d'importance entre ces 2 mécanismes dépendant de l'hypothèse sur les vitesses de biodégradation),

● **les constantes du 1^{er} ordre pour la biodégradation (anaérobie/aérobie)** des organo-chlorés¹² dépendent de l'hypothèse retenue sur les vitesses de biodégradation (vitesse moyenne ou maximale, facteur 2 à 6 selon les composés) et varient en fonction des incertitudes sur les paramètres liés aux autres mécanismes de l'AN (facteur 2 à 5 selon les composés). Concernant les vitesses en zone anaérobie, 2 sous-zones sont distinguées pour rendre compte des très fortes réductions de concentrations au droit et à proximité immédiate de la zone source. Les constantes du 1^{er} ordre à proximité de la zone source - $x = 0$ à 8 m - (gamme de 10 à 100 an^{-1} pour le PCE et de 15 à 60 an^{-1} pour le TCE) sont 10 à 30 fois supérieures à celles dans le reste de la zone anaérobie - $x = 8$ à 120 m - (gammes des valeurs de cette zone présentées Tableau 17).

¹¹ Les mécanismes retenus ici sont : la volatilisation, la recharge de la nappe et le lessivage des vapeurs par la pluie, la dispersion, la biodégradation (anaérobie / aérobie) et les effets de dilution dus à la variation temporelle des directions d'écoulement. L'adsorption n'est pas retenue.

¹² Ici, une cinétique du 1^{er} ordre a été retenue. Les constantes liées aux cinétiques plus complexes (Michaelis-Menten avec ou sans compétition peuvent cependant être dérivées à partir du bilan de masse en 2D.

PHASE 4.3 MISE À JOUR DE LA SCHÉMATISATION, CHOIX DÉFINITIF DES OUTILS DE CALCUL

Compte tenu de l'extension des panaches de composés dissous dans la nappe, **les dimensions du domaine** modélisé sont d'environ 1200 m en x (approximativement de l'amont du piézomètre A1 au Nord à la rivière au Sud) et de 2200 m en y (approximativement du piézomètre PzR1 à l'Ouest au puits privé PPCi à l'Est (Figure 21)).

Compte tenu de la variation des cotes du terrain naturel et du substratum et des hétérogénéités de l'aquifère et de la phase organique, la dimension verticale du modèle est variable dans l'espace xy (au maximum 8 m d'épaisseur).

L'objectif de la modélisation est de simuler le devenir des organo-chlorés dans l'aquifère après mise en place de la zone source et en particulier de prévoir l'évolution des concentrations sur les cibles identifiés dans la nappe (PPK étant la plus proche du site).

Les mécanismes à prendre en compte sont les suivants :

- ▲ **l'écoulement de la phase eau, une phase organique immobile multicomposés** (il n'y a pas d'intérêt pratique à simuler la mise en place de la zone source) ainsi qu'une **phase gazeuse immobile** (convection négligeable). Les hétérogénéités verticales de perméabilité sont prises en compte ;
- ▲ **la dispersion** des composés dans la nappe est un mécanisme qui **participe peu à l'atténuation des concentrations dans la nappe** (< 10%, cf. phase 4.2.2) ;
- ▲ **la dissolution sélective** de la phase organique constituée d'un **mélange PCE/TCE**, avec une **cinétique d'échange**. Il est nécessaire de mener une étude de sensibilité sur le mécanisme de dissolution car celui-ci est déterminant pour l'évolution des concentrations sur les cibles (cf. bilan de masse de la phase 4.2.1) ;
- ▲ **la volatilisation des organo-chlorés depuis la nappe** est un mécanisme qui participe peu à l'atténuation des concentrations dans la nappe (< 5%, cf. phase 4.2.2). La volatilisation depuis la nappe n'est donc pas retenue dans la modélisation. Formellement, après la mise en place de la zone source, une fraction de celle-ci se situe dans la zone non saturée. La volatilisation sélective depuis la phase organique peut cependant être négligée si la modélisation commence après la disparition de la zone source en zone non saturée (étape relativement plus rapide vis-à-vis de la disparition de la zone source dans la zone saturée) ;
- ▲ **l'adsorption des composés organo-chlorés dans la zone saturée (et formellement dans la zone non saturée) peut être négligée**, une fois les concentrations à peu près stables dans les panaches. Une étude de sensibilité sera néanmoins menée pour valider cette hypothèse ;
- ▲ **les effets de dilution** tels que la recharge par la pluie, le lessivage des vapeurs de la zone non saturée (sauf sous les bâtiments) et la variation temporelle des directions d'écoulement induites par les variations du niveau de la rivière. Au vu du bilan de masse, le lessivage des vapeurs est un mécanisme négligeable. L'effet du battement de nappe (50 cm maximum) est également considéré comme négligeable après mise en place de la zone source. **L'effet de la variation temporelle des écoulements est un mécanisme prépondérant qui sera pris en compte dans la modélisation** ;
- ▲ **la biodégradation des organo-chlorés selon 2 schémas réactionnels, déchloration anaérobie séquentielle du PCE à l'éthane au droit du site jusqu'en aval proche de la voie ferrée et oxydation aérobie ensuite** sauf pour le PCE, avec des cinétiques du 1^{er} ordre. Les constantes du 1^{er} ordre retenues sont celles issues des bilans de masse en 2D entre différentes sections du panache dans la nappe (cf. phase 4.2.2), celles pour la déchloration séquentielle sont donc hétérogènes (aval immédiat de la zone source et aval plus lointain). L'influence de la compétition entre accepteurs et donneurs d'électrons ainsi que l'inhibition éventuelle n'ont pas été quantifiées, elles n'ont donc pas été prises en compte.

Les conditions aux limites (pluie utile, rivière, limite amont de l'aquifère, ...) sont hétérogènes dans l'espace et potentiellement transitoires dans le temps (en particulier le niveau d'eau dans la rivière).

Les conditions initiales simulent une phase organique à saturation résiduelle juste après la mise en place de la phase organique.

Compte tenu des fonctionnalités prises en compte, **le modèle physique retenu est le modèle n°4** (écoulement monophasique, 2 phases immobiles, dissolution, volatilisation et biodégradation, cf. Figure 12 et Figure 16).

A défaut de disposer d'un code de calcul prenant en compte toutes ces fonctionnalités, la modélisation a été effectuée par **couplage de deux codes numériques**, lesquels sont présentés succinctement ci-après.

Phase 4.3.1 modèle local pour la modélisation des mécanismes dans la zone source

Dans une première étape, **un modèle local** est construit pour la modélisation des **mécanismes dans la zone source** à l'aide du **code de calcul multiphasique UTCHEM v9.0**. La schématisation est la suivante :

- le maillage comprend un demi-domaine de dimensions 10 m en x, 6 m en y et 5 m en z,
- la zone source est représentée par une phase organique (une demi-source dans l'axe longitudinal médian) de dimensions 4 m en x, 3 m en y et 5 m en z,
- l'écoulement d'eau est en régime permanent selon un gradient uniforme,
- la géométrie du milieu souterrain et les propriétés hydrodynamiques de chacun des 4 horizons lithologiques sont modélisées (sables, graviers et sables, interface alluvions-marnes et marnes),
- les conditions aux limites, constantes dans le temps et uniformes (le domaine modélisé représente un espace réduit dont les limites sont considérées comme uniformes), sont des potentiels imposés à l'amont et à l'aval de la zone source fixés à partir de la piézométrie mesurée durant la période 2003-2005. Un flux nul est imposé sur les faces latérales,
- le mécanisme de dissolution sélective de la phase organique (immobile) constituée de PCE et de TCE est simulé en tenant compte d'une cinétique avec un coefficient cinétique constant au cours du temps,
- la dispersion hydrodynamique est prise en compte à travers les dispersivités longitudinale et transversale, d'où une représentation non anisotrope de la dispersion selon l'axe y et l'axe z,
- **la zone non saturée n'est pas modélisée**. La volatilisation depuis la phase organique de la zone non saturée et depuis la nappe est négligée (la prise en compte d'une phase gazeuse et de la volatilisation sont des fonctionnalités disponibles d'après la documentation du logiciel, mais elles ne sont pas utilisables en pratique),
- l'adsorption n'est pas modélisée (le code génère des instabilités et présente une trop forte sensibilité au K_d), ce qui est potentiellement limitant dans les premières années après la fin de la mise en place de la zone source,
- la biodégradation n'est pas prise en compte, **l'objectif de cette modélisation étant d'estimer la cinétique d'épuisement (et par conséquent la durée de vie) de la zone source**, par calage de la composition de la phase organique et des concentrations totales en chloroéthènes + éthène + éthane mesurées dans la nappe sur la période 2003-2005,
- les conditions initiales sont les suivantes : la concentration dans la nappe $C_{nappe} = 0$, la saturation initiale est égale à la saturation résiduelle ($S_o = S_{or}$). L'écoulement étant permanent, les conditions aux limites à l'instant initial sont celles décrites ci-dessus,
- le résultat du modèle local est une chronique de concentrations en TCE/PCE dans chacun des 4 horizons lithologiques, depuis la fin de la mise en place de la zone source jusqu'à sa dissolution complète.

Phase 4.3.2 modèle régional pour la modélisation des mécanismes dans le panache d'organo-chlorés dissous

Dans une seconde étape, un **modèle régional** est construit, dans le domaine complet décrit précédemment (superficie 3 km² environ), pour la **modélisation des mécanismes dans le panache de composés dissous** à l'aide du code de calcul **VISUAL MODFLOW PRO V4.1** et du module de transport réactif **RT3D v.2.5**. La schématisation est la suivante :

- le maillage est 2D dans le plan xy (maillage écossais avec 3 niveaux de maille) ;
- l'écoulement d'eau à surface libre en régime permanent est associé à un champ de perméabilité hétérogène. La géométrie du milieu souterrain et les propriétés hydrodynamiques de l'horizon lithologique modélisé (horizon sableux uniquement, modèle monocouche) sont prises en compte. Le régime transitoire d'écoulement mis en évidence sur le site n'étant pas suffisamment renseigné, il n'est pas pris en compte ;
- la dispersion n'est pas prise en compte, le bilan de masse sur le panache indiquant qu'il participe peu à l'atténuation des concentrations (<10%, cf. phase 4.2.2) ;
- l'étude de sensibilité du modèle sur les paramètres numériques (cf. phase 5.2.3) indique la possibilité d'une forte diffusion numérique selon les paramètres numériques choisis (maillage, schéma de résolution notamment). La simulation cherchant à restituer le périmètre du panache, dont l'étalement latéral observé est sensiblement plus important que celui expliqué par le seul mécanisme de dispersion, le choix de certains paramètres numériques a permis d'**approcher**, de manière très heuristique, **l'effet de dilution induit par les variations saisonnières de la direction des écoulements** ;
- les conditions aux limites sont des potentiels amont et aval (rivière, avec un coefficient d'échange nappe/rivière) et des flux nuls sur les faces latérales du modèle. Ces conditions sont constantes dans le temps ;
- 4 zones sources sont modélisées :
 - la source principale au droit de la cave du Hall100 (au droit des piézomètres A8-A9-A14bis-A16-A17) sur le site A,
 - deux sources secondaires situées sur le site A (source au niveau du piézomètre A6 et source à l'est du piézomètre A5 en limite de la voie ferrée),
 - une source sur le site E,
 - chaque zone source est modélisée dans une maille unique, de superficie 25 m²,
 - pour la source principale, la chronique de concentrations en PCE et TCE est construite à partir de celles issues du modèle local pour chaque horizon (Phase 4.3.1) avec une pondération par la transmissivité. Les chroniques de concentrations en PCE et TCE des autres secondaires sont construites à partir des concentrations de la chronique de la source principale atténuées d'un certain facteur,
- les transferts de masse ZS/ZNS (volatilisation depuis la nappe et lessivage des vapeurs par la pluie) ne sont pas pris en compte (ces mécanismes participent peu à l'atténuation des concentrations, cf. phase 4.2.2) ;
- la recharge par la pluie est prise en compte à travers une pluie utile constante dans le temps (les variations saisonnières ne sont pas prises en compte) ;
- l'adsorption n'est pas prise en compte, une étude de sensibilité montrant le faible impact de ce mécanisme pour une situation quasi-stationnaire ;
- la biodégradation des chloroéthènes est modélisée par une cinétique du 1^{er} ordre, sans compétition, facteur limitant ou inhibition, mais avec la prise en compte de deux zones redox successives :
 - une zone anaérobie dont la limite aval est située entre la voie ferrée et le piézomètre PzA, avec modélisation de la déchloration réductrice séquentielle du PCE à l'éthène (le code permet la modélisation de la biodégradation de l'éthène, mais pas celle de l'éthane), avec deux jeux de constantes de réaction pour chacun des organo-chlorés : valeurs élevées à proximité des zones sources (environ 10 m en aval de chacune de ces zones sources) et valeurs plus faibles ailleurs dans cette zone anaérobie ;
 - une zone aérobie, jusqu'à la rivière, avec modélisation de l'oxydation du TCE, du Cis-DCE, du CV et de l'éthène (le PCE n'est pas concerné par ce mécanisme réactionnel) ;

- à $t=0$, la concentration des composés simulés est nulle ;
- l'objectif est d'estimer l'évolution des concentrations en organo-chlorés dans le temps et l'espace après calage du modèle sur les concentrations en PCE, TCE, Cis-DCE, CV et éthène mesurées dans la nappe sur la période 2003-2005. Le résultat du modèle régional est, entre autres, une chronique de concentrations en organo-chlorés au droit de cibles (puits privés).

ETAPE 5 : CONSTRUCTION ET MISE EN ŒUVRE DES MODÈLES

PHASE 5.1 MODÈLE LOCAL - CONSTRUCTION, CALAGE, ÉTUDE DE SENSIBILITÉ, SIMULATIONS PRÉVISIONNELLES

Phase 5.1.1 présentation du code UTCHEM

Le code UTCHEM, développé par Pope *et al.* (1999), est un code numérique 3D d'écoulement dispersif réactif triphasique simulant les mécanismes de transfert de masse eau/phase organique (dissolution équilibre local ou non équilibre local avec un coefficient d'échange linéaire) et gaz/phase organique, la biodégradation avec des schémas réactionnels décrits explicitement par l'utilisateur (plusieurs cinétiques, inhibition, cométabolisme, compétition, biomasse constante ou non, liée à la matrice solide ou mobile dans l'eau, ...). Trois méthodes numériques sont disponibles pour la discrétisation du transport : différences finies amont à 1 point, différences finies amont à 2 points et TVD.

Dans le modèle local, seuls trois mécanismes de transport réactif sont pris en compte : la convection, la dispersion hydrodynamique et **la dissolution modélisée avec un coefficient cinétique de transfert de masse** (non équilibre local) définies par l'équation (16).

Les relations perméabilités relative (k_r) et pression capillaire (P_c) en fonction de la saturation (S) sont décrites par les équations de Brooks-Corey dans la zone saturée, soit :

$$k_{rw} = k_{rw}^0 \times \left(\frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{or}} \right)^{n_w} \text{ et } k_{ro} = k_{ro}^0 \times \left(\frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{wr} - S_{or}} \right)^{n_o} \quad (39)$$

$$P_{c_{wo}} = C \times \sqrt{\frac{\phi}{k}} \times \left(\frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{wr} - S_{or}} \right)^{\lambda} \quad (40)$$

k_{rw} et k_{ro}	perméabilités relatives maximales de l'eau et de la phase organique [-]
S_w et S_o	saturation en eau et en phase organique [-]
S_{wr} et S_{or}	saturation irréductible en eau et résiduelle pour la phase organique [-]
n_w et n_o	exposants pour l'eau et la phase organique [-]
$P_{c_{wo}}$	pression capillaire du système eau / phase organique [ML ⁻¹ T ⁻²]
C	constante de calage [MT ⁻²]
ϕ	porosité totale [-]
k	perméabilité intrinsèque [L ²]
λ	exposant [-]

Phase 5.1.2 schématisation du domaine

Le modèle local est restreint à un domaine correspondant à une demi-zone source sous la cave du Hall 100 (plan de symétrie dans le sens de l'écoulement). La demi-source a une largeur de 3 m (en y) pour une longueur de 4 m (en x).

Les caractéristiques du maillage sont :

- en x : 10 m (16 mailles, dont 12 de 0,50 m et 4 de 1 m),
- en y : 6 m (10 mailles, dont 8 de 0,50 m et de 2 de 1 m)
- en z : 5 m (correspondant à l'épaisseur de la zone saturée au niveau de la zone source) discrétisés en 13 couches représentant 4 niveaux lithologiques :
 - sables : 7 couches d'une épaisseur totale de 4 m (avec discrétisation supplémentaire des couches inférieures pour certaines simulations),
 - graviers et sables : 2 couches d'une épaisseur totale de 0,33 m,
 - interface alluvions/marnes : 1 couche d'une épaisseur de 0,17 m,
 - marnes : 3 couches d'une épaisseur totale de 0,50 m.

Valeurs des paramètres

Sur la base du Tableau 3, les valeurs testées et retenues pour tous les paramètres physiques et numériques du modèle local sont synthétisées et commentées dans le Tableau 9.

Paramètre	Horizon lithologique	Valeurs testées	Valeurs retenues	Commentaires
Pétrophysique, relations pression capillaire/saturation & perméabilité relative/saturation				
Conductivité hydraulique (m/s)	Sables Graviers et sables Interface Marnes	1 à $1,3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-8}$	Sur la base des schématisations du Tableau 7 et des mesures sur site. Ces valeurs sont utilisées sur la base d'une porosité totale. Elles sont équivalentes aux valeurs mesurées sur la base d'une porosité cinématique moyenne pour l'aquifère de 6%.
Porosité totale (= Porosité cinématique, formellement un modèle double milieu serait nécessaire)	Sables Graviers et sables Interface Marnes	0,35 0,25 0,25 0,15		Sur la base des schématisations (Tableau 7) et des mesures sur site. Pas de distinction entre porosité totale et cinématique, les conductivités hydrauliques sont corrigées avec le ratio des valeurs mesurées ω/ϕ .
Relations pression capillaire / saturation eau-phase organique (modèle Brooks-Corey)	Sables Graviers et sables Interface Marnes	$C = 14,8 \text{ kPa/m}$, $\lambda = 2,5$ $C = 14,8 \text{ kPa/m}$, $\lambda = 2,7$ $C = 14,8 \text{ kPa/m}$, $\lambda = 2,7$ $C = 14,8 \text{ kPa/m}$, $\lambda = 3,0$		C : constante de calage du modèle Pc/S (équation (40)) Puisque $S_o \leq S_{or}$ à tout t, $P_{C_{ow}} = 0$ constante dans le temps. Les relations Pc/S ne sont pas discriminantes (ZNS non modélisée, phase organique immobile).
Relations perméabilité relative / saturation eau-phase organique (modèle Brooks-Corey)	Sables Graviers et sables Interface Marnes	$k_{rw}^0=0,8$, $n_w=3,5$, $k_{ro}^0=0,6$, $n_o=2$ $k_{rw}^0=0,4$, $n_w=3,7$, $k_{ro}^0=0,55$, $n_o=1,7$ $k_{rw}^0=0,4$, $n_w=3,7$, $k_{ro}^0=0,55$, $n_o=1,7$ $k_{rw}^0=0,2$, $n_w=4$, $k_{ro}^0=0,5$, $n_o=1,5$		Puisque $S_o \leq S_{or}$ à tout t, $k_{ro} = 0$ et $k_{rw} = k_{rw}^0$ constantes dans le temps. Les relations Pc/S ne sont pas discriminantes (ZNS non modélisée, phase organique immobile).
Saturation résiduelle en phase organique (S_{or})	Sables Graviers et sables Interface Marnes	0,15 0,1 à 0,6 0,1 à 0,6 0,05	0,15 0,4 0,4 0,05	Sur la base des saturations mesurées en 2003 et selon les données bibliographiques dont les expérimentations en laboratoire (cf. Rapport Final MACAOH/Expérimentations menées en laboratoire et sur SCERES)
Saturation irréductible en eau (S_{wr})	Sables Graviers et sables Interface Marnes	0,10 0,15 0,15 0,20		Valeurs estimées à partir des données bibliographiques et des essais SCERES. La saturation résiduelle en gaz n'est pas nécessaire (ZNS non modélisée).
Densité de la phase organique	-	Calcul du code		Calculées par le code sur la base des valeurs de chaque composé du mélange (cf. Annexe I.) et de la composition de la phase organique.
Viscosité de la phase organique	-	Calcul du code		

Paramètre	Horizon lithologique	Valeurs testées	Valeurs retenues	Commentaires
Dispersion, diffusion, tortuosité				
Dispersivité (α_L , α_T)	aquifère	$\alpha_L = 0 ; 0,01 ; 0,1$ et 1 $\alpha_T = \alpha_L / 10$	$\alpha_L = 0,01$ et 1 $\alpha_T = \alpha_L / 10$	Pas de différenciation des valeurs en zone source et dans le panache, du fait du modèle local. Choix selon étude de sensibilité (données bibliographiques), 2 runs (simulations) retenus
Diffusion moléculaire dans l'eau pour chaque composé / Tortuosité	aquifère	0	0	Pas de prise en compte de la diffusion moléculaire et de l'effet de tortuosité dans la ZS, car effets de dispersion plus importants
Thermodynamique multi-constituant				
Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique	-	PCE = 0,37 à 0,57 TCE = 0,43 à 0,63	PCE = 0,57 TCE = 0,43	Valeurs à t=0. Selon les mesures de 2003 et les runs de calage.
Masse molaire de chaque composé (g/mol)	-	PCE = 165,8 et TCE = 131,4		Selon la base de données de l'Annexe I.
Solubilité de chaque composé (mg/l)	-	PCE = 150 et TCE = 1100		
Coefficient cinétique de transfert de masse pour la dissolution (jour ⁻¹)	-	0,001 à 1000	0,1 et 100	Choix selon étude de sensibilité (données bibliographiques). 2 runs retenus (cf. ci-dessous) : run 37, non équilibre local (M=0,1j ⁻¹), run 49 équilibre local (M=100j ⁻¹)
Coefficient de partage sol/eau	aquifère	0		L'adsorption est négligée.
Fraction de carbone organique	aquifère	0		
Biodégradation				
Variables				
Piézométrie (gradient hydraulique, i, uniforme selon la direction x)	aquifère	i = 0,003		Piézométrie en régime permanent, selon état de janvier 2005. Gradient entre les faces amont et aval, flux nuls sur les faces latérales.
Saturation initiale en phase organique	aquifère	S _o =S _{or} à t=0		
Concentration initiale dans la phase eau	aquifère	C _w =0 à t=0		
Température	aquifère	T=15°C		Constante
Paramètres numériques				
Méthode de résolution	-	TVD		Choix justifié par l'étude détaillée de la dispersion et compte tenu du maillage de plus faible dimension vis à vis du maillage Visual MODFLOW pour le modèle régional
Pas de temps (jour)	-	$\Delta T_{min} = 0,0001 \text{ j}$ et $\Delta T_{max} = 0,02 \text{ j}$		Le pas de temps est fixé par le code selon besoin entre les 2 limites min. et max.
Critère de convergence (vol/vol)	-	5.10 ⁻⁵		Les équations du code sont exprimées sur la base de concentrations volumiques totales des espèces (2 espèces sont considérées : eau et PCE+TCE) dans chacune des phases (somme des masses dans chaque phase). La valeur du critère de convergence est donc une concentration volumique totale pour les espèces présentes.

TABLEAU 9 - PARAMÈTRES DU MODÈLE LOCAL – VALEURS TESTÉES ET VALEURS RETENUES

Phase 5.1.3 stratégie de calage

L'objectif du modèle local est d'estimer la cinétique d'épuisement (et par conséquent la durée de vie) de la zone source. Le calage s'effectue en deux étapes :

1. **calage piézométrique** à partir de la piézométrie observée, de la géométrie du milieu souterrain et des propriétés de chacun des 4 horizons lithologiques ;
2. **calage de la cinétique de dissolution**, c'est-à-dire du coefficient cinétique de transfert de masse phase organique / eau, M (voir ci-dessous), à partir de différents paramètres mesurés ou estimés :
 - ▲ saturation en phase organique dans les sols en 2003 :
 - elle peut être considérée comme nulle dans les couches de sables,
 - elle est de l'ordre de 20 % au contact alluvions/marnes (graviers et sables et interface),
 - elle est de l'ordre de 5 % dans la partie supérieure des marnes,
 - ▲ composition de la phase organique en 2003 : environ 57/43% de mélange PCE/TCE (en fraction molaire) ;
 - ▲ volume de phase organique infiltrée : estimé à quelques m^3 avec une date de mise en place qui a pris fin dans les années 1980 (volume retenu par calage : $6 m^3$, soit $3 m^3$ pour la demi-source modélisée) ;
 - ▲ concentrations moyennes mesurées dans la nappe au niveau de la zone source en janvier 2005 : afin de prendre en compte les métabolites de dégradation du PCE et TCE, le calage des concentrations a été effectué sur la somme des chloroéthènes+ éthène+éthane exprimée en concentrations molaires. Les concentrations moyennes au niveau de la zone source (correspondant aux analyses sur les piézomètres A8, A9, A14bis, A16 et A17) sont de l'ordre de grandeur de $100 \mu mol/l$ pour la somme des chloroéthènes+éthène+éthane.

En vue de reconstituer l'ensemble de ces données, les paramètres à caler sont les suivants :

- ▲ la perméabilité et la porosité de chaque horizon modélisé, sachant que le degré de liberté sur ces paramètres est assez réduit pour représenter correctement le régime d'écoulement hydrodynamique,
- ▲ la saturation initiale dans les différents horizons, qui est égale à la saturation résiduelle en phase organique à $t = 0$,
- ▲ la fraction volumique PCE/TCE dans la phase organique, valeur nécessairement homogène (imposée par le modèle) sur les différentes couches dans le modèle à $t=0$, contrainte par la fraction volumique PCE/TCE observée en 2005,
- ▲ le coefficient cinétique de transfert de masse phase organique / eau, M (en $j-1$), qui contrôle la cinétique de dissolution de la phase organique. Il convient d'insister sur le fait que ce coefficient est le seul paramètre de calage qui ne soit pas directement contraint par les données mesurées sur site. En effet, la prise en compte d'une cinétique de dissolution (non-équilibre local) induit des concentrations dans l'eau à proximité de la zone source inférieures aux concentrations d'équilibre (plus M est faible, plus la situation non-équilibre local est éloignée de celle à l'équilibre),
- ▲ la date de mise en place de la source de pollution. L'étude historique du site indique une estimation assez large de la date probable d'origine de la pollution (dans les années 1980 au plus tard).

Les résultats des simulations (runs) de calage (50 scénarios différents) montrent une grande sensibilité du modèle à la dispersivité transversale (en l'occurrence verticale) et au coefficient cinétique de transfert de masse (qui conditionne à la fois les concentrations maximales dans l'eau et la cinétique d'appauvrissement de la phase organique). Les influences des paramètres numériques (solveur, pas de temps) et du maillage ont été testées (phase 5.2.3), montrant en particulier que la diffusion numérique est faible pour le schéma retenu (TVD).

Deux simulations sont présentées ci-après, visant à restituer les ordres de grandeur des concentrations mesurées (Tableau 7) : scénario équilibre local et scénario non équilibre local.

Scénario équilibre local – run 49

Dans un premier temps, les simulations du modèle local ont été réalisées avec des valeurs élevées du coefficient d'échange pour simuler un **modèle équilibre local**. Le run 49, par exemple, correspond à un coefficient d'échange de 100 j^{-1} et de faibles valeurs de dispersivité ($\alpha_L = 0,01\text{m}$, $\alpha_T = 0,001 \text{ m}$). Le Tableau 10 montre que les sables sont peu impactés par la pollution dans la nappe à $t=7600 \text{ j}$ (situation de calage, $t \# 2005$) et que les saturations dans les sables sont nulles du fait d'une dissolution de l'ensemble du stock de polluant. Les concentrations moyennes dans la nappe sont ensuite calculées à partir de la concentration de chacune des couches pondérée par son épaisseur et sa perméabilité.

Les courbes d'évolution des concentrations montrent des fronts très raides, peu cohérents avec le comportement des zones sources de pollution généralement observées en milieu naturel (Figure 30).

Discretisation verticale	Epaisseur (m)	Cote du centre de la maille (m)	Saturation (-)	Fraction volumique PCE (-)	Fraction volumique TCE (-)	Concentration PCE (mg/L)	Concentration TCE (mg/L)
Sables	1,1	4,45	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1,1	3,35	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	0,55	2,53	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	0,55	1,98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	0,55	1,43	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000
	0,1	1,10	0,000	0,000	0,000	4,912	0,144
	0,05	1,03	0,000	0,000	0,000	30,192	3,704
Graviers et sables	0,16	0,92	0,283	0,848	0,152	145,384	167,186
	0,17	0,76	0,283	0,847	0,153	149,142	167,938
Interface	0,17	0,59	0,400	0,600	0,400	107,367	439,866
Marnes	0,16	0,42	0,050	0,600	0,400	90,049	440,028
	0,17	0,26	0,050	0,600	0,400	89,999	440,027
	0,17	0,09	0,050	0,600	0,400	89,999	440,027

TABLEAU 10 - SATURATIONS EN PHASE ORGANIQUE ET CONCENTRATIONS EN PCE ET TCE DANS LA NAPPE POUR LE SCÉNARIO ÉQUILIBRE LOCAL (RUN 49) EN 2005 (T=7600J) AU CENTRE DE LA SOURCE- MODÈLE LOCAL

De nombreux runs ont été réalisés avec des jeux de paramètres proches de ceux du run 49, montrant tous des fronts raides et des concentrations en PCE+TCE à $t=7600 \text{ j}$ (situation de calage, $t \# 2005$) proches de 3 mg/L , soit des concentrations totales en chloroéthènes de l'ordre de $20 \text{ } \mu\text{mol/l}$, inférieures d'un facteur 6 à la moyenne des valeurs mesurées sur les piézomètres au droit de la zone source ($11, 76$ et $265 \text{ } \mu\text{mol/l}$, soit une moyenne de $117 \text{ } \mu\text{mol/l}$, voir Figure 29).

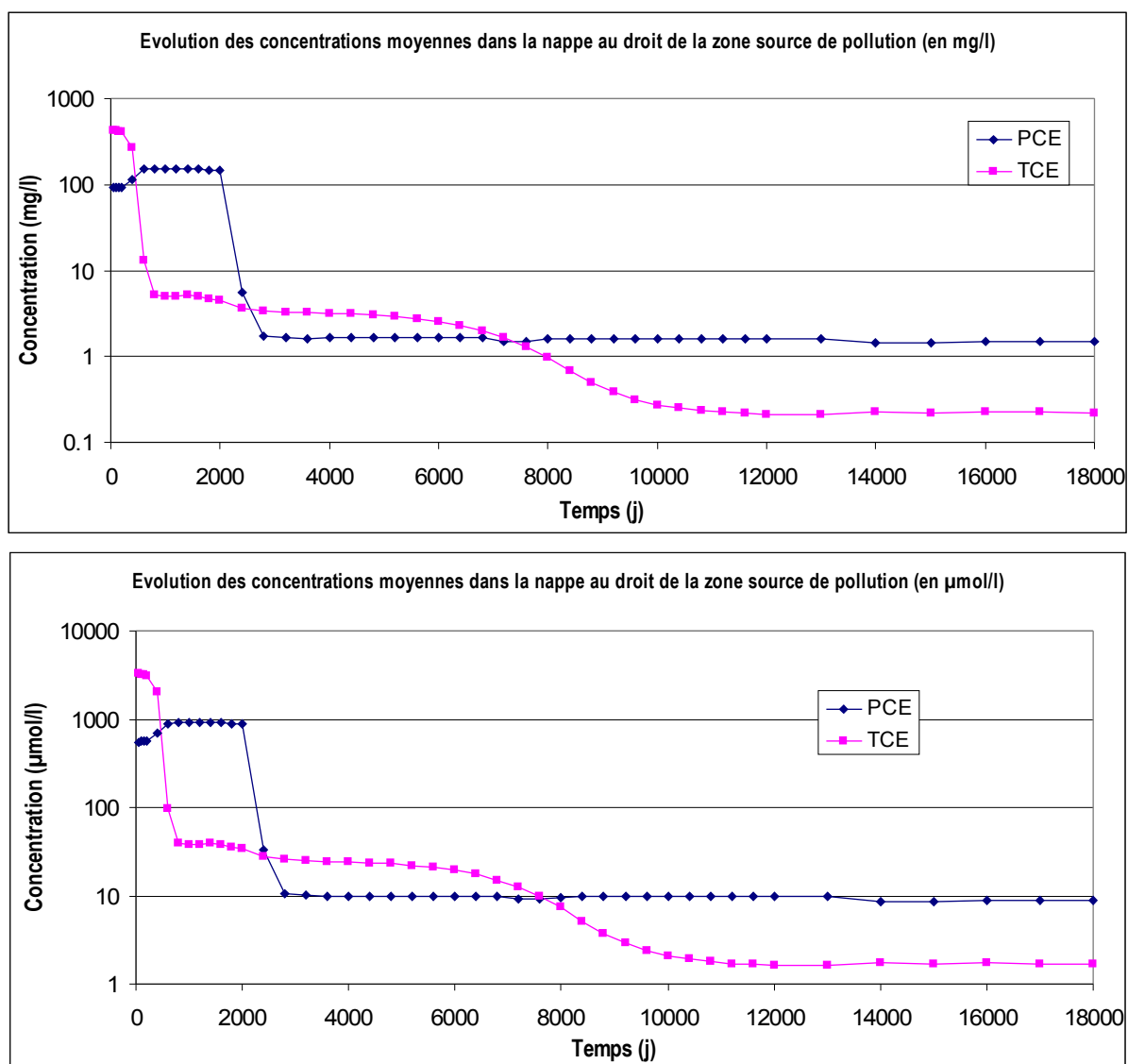


FIGURE 30 - EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PCE ET TCE DANS LA NAPPE AU CENTRE DE LA ZONE SOURCE POUR LE SCÉNARIO ÉQUILIBRE LOCAL (RUN 49) – MODÈLE LOCAL

Scénario non-équilibre local – run 37

En conséquence, d'autres runs ont été menés avec pour objectif de reproduire des concentrations plus élevées en PCE+TCE en 2005 (de l'ordre de 117 µmol/l, valeur moyenne mesurée sur les piézomètres situés au droit de la zone source principale).

Le coefficient cinétique de transfert de masse (ou coefficient d'échange) a une influence très forte sur les résultats du calage : il conditionne à la fois les concentrations maximales dans la nappe et la cinétique d'appauvrissement de la phase organique (durée de la zone source).

L'influence du coefficient d'échange sur les concentrations moyennes en PCE et TCE dans la nappe au niveau d'une maille source est illustrée pour 3 valeurs de ce paramètre (0,1 ; 1 et 10 j⁻¹) sur la Figure 31. Pour les 3 simulations, de fortes valeurs de dispersivité sont retenus ($\alpha_L = 1\text{ m}$, $\alpha_T = 0,1\text{ m}$) afin de générer des concentrations plus fortes dans les sables (comme cela a été observé dans les

prélèvements d'eau multi-niveaux) et obtenir ainsi des concentrations moyennes plus élevées que dans les runs précédents. Les courbes de la Figure 31 sont typiques du mécanisme de dissolution sélective : dissolution rapide du TCE, composé le plus soluble, et donc diminution de sa proportion dans le mélange et augmentation de la fraction molaire du PCE, composé moins soluble. Du fait de la loi de Raoult, la concentration en PCE augmente et ne commence à diminuer qu'après l'épuisement de l'essentiel du stock de TCE dans la phase organique.

La Figure 31 montre qu'avec une valeur relativement élevée de M (1 et 10 j^{-1}), la concentration en PCE chute très fortement au bout de 5000 j (14 ans), les concentrations totales en chloroéthènes en 2005 (PCE + TCE de l'ordre de $45 \text{ } \mu\text{mol/l}$) sont inférieures d'un facteur 3 environ aux valeurs moyennes mesurées en zone source.

Avec une valeur de M de $0,1 \text{ j}^{-1}$, la forte décroissance du PCE n'est atteinte qu'au bout de 8000 j (22 ans), les concentrations totales en chloroéthènes (PCE + TCE = $115 \text{ } \mu\text{mol/l}$) sont similaires aux valeurs moyennes mesurées. Etant donné l'historique du site (mise en place de la pollution au plus tard dans les années 1980) et les concentrations mesurées dans l'eau en 2005, **la valeur retenue pour le coefficient cinétique de transfert de masse M est de $0,1 \text{ j}^{-1}$ (run 37).**

Sur un plan conceptuel, il convient cependant de rappeler que les possibilités offertes par le code UTCHEM restent limitées (M constant) : elles ne permettent pas de prendre en compte les variations de M avec la vitesse, ni surtout avec la saturation. Or des travaux de recherche (Quintard et Whitaker, 1994) indiquent que M devient généralement très faible lorsque la saturation diminue.

Les résultats du calage (run 37) sont présentés sous deux formes :

- graphes d'évolution au cours du temps de la concentration moyenne (moyenne sur les 13 couches du modèle) en PCE et TCE (mg/l et $\mu\text{mol/l}$) dans l'eau au niveau de la zone source (Figure 32) pour $M = 0,1 \text{ j}^{-1}$;
- graphes d'évolution de la quantité totale (phase organique + phase dissoute) de polluant (PCE et TCE) présente dans la source au cours du temps, exprimé en litres et en pourcentage du volume initial (Figure 33). Mentionnons que quel que soit le pas de temps, le volume du polluant sous forme de phase organique représente plus de 99,7 % du volume total de polluant. Le volume total initial de phase organique dans la demi-zone source est de $3,17 \text{ m}^3$, soit environ **$6,3 \text{ m}^3$ pour la zone source entière**. Les hypothèses proposées sur les volumes de phase organique perdus font état d'une perte qui peut être de l'ordre de 6 m^3 en considérant une dizaine de déversements accidentels sur une période de 20 ans.

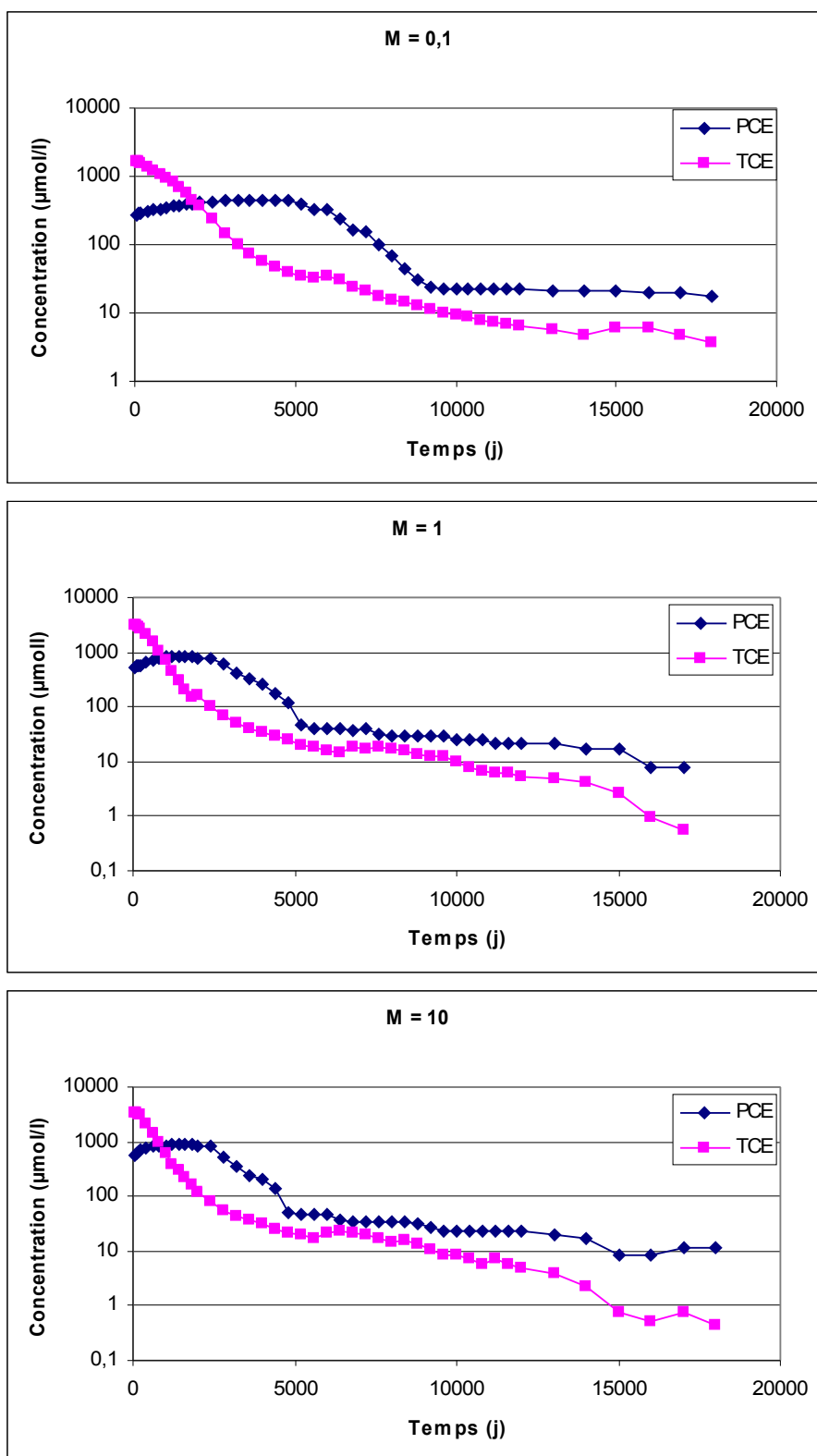


FIGURE 31 - INFLUENCE DU COEFFICIENT CINÉTIQUE DE TRANSFERT M (EN J^{-1}) SUR L'ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PCE ET TCE DANS LA NAPPE AU CENTRE DE LA ZONE SOURCE
SCÉNARIO NON ÉQUILIBRE LOCAL, MODÈLE LOCAL

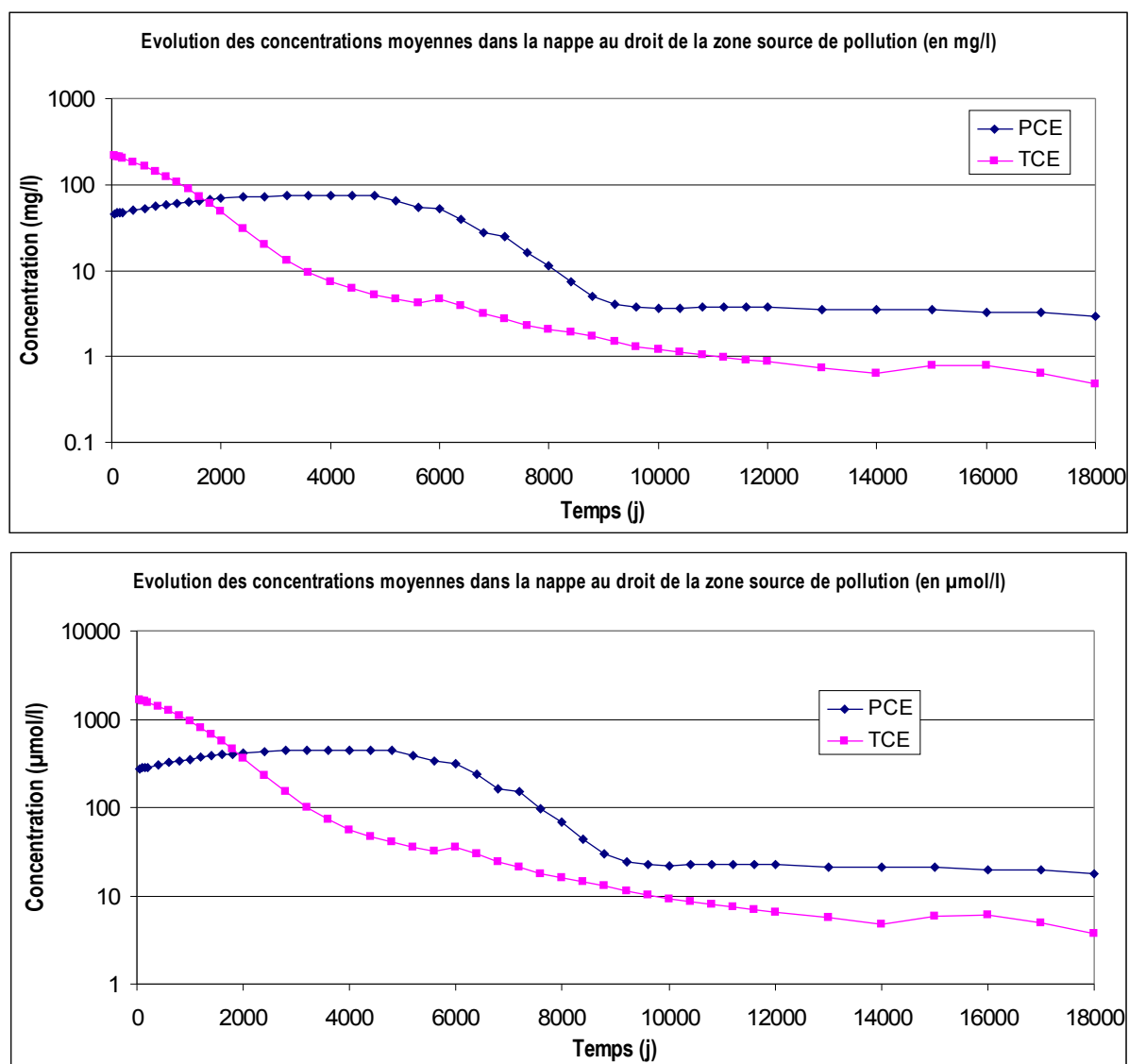


FIGURE 32 - EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PCE ET TCE DANS LA NAPPE AU CENTRE DE LA ZONE SOURCE POUR LE SCÉNARIO NON-ÉQUILIBRE LOCAL (RUN 37) – MODÈLE LOCAL

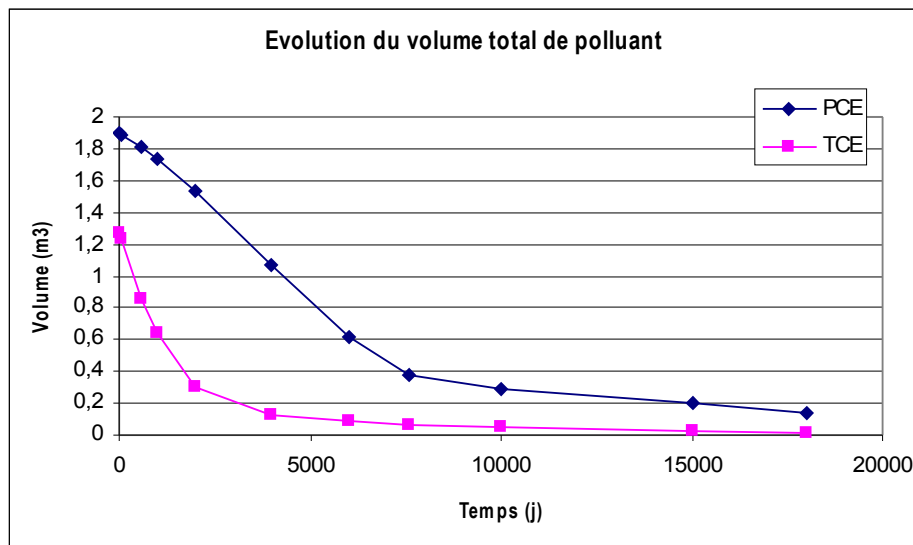


FIGURE 33 - EVOLUTION DES VOLUMES TOTAUX DE POLLUANTS (PHASE ORGANIQUE + PHASE DISSOUTE) DURANT LE PROCESSUS DE DISSOLUTION (POUR LA DEMI-ZONE SOURCE MODÉLISÉE) SCENARIO NON ÉQUILIBRE LOCAL, MODÈLE LOCAL

Comparaison des scénarii équilibre local (run 49) et non-équilibre local (run 37)

Les résultats du run 37 (Figure 32) montrent une meilleure cohérence avec les données mesurées que ceux du run 49 (Figure 30) :

- l'âge de la pollution est de 7600 j (# 20 ans), soit $t_0 = 1985$, ce qui est cohérent avec l'étude historique (fin des déversements dans les années 1980) ;
- les saturations en phase organique à 7600 j (# 2005) sont nulles dans la quasi-totalité des couches de sables, comprises entre 18 et 34 % dans les couches de graviers et sables et interface pour une valeur mesurée de l'ordre de 20 % (contre 28 à 40 % avec le run 49) et de l'ordre de 5 % dans les marnes. L'écoulement de l'eau dans les marnes étant très lent, la contribution de cette couche en termes de flux est très faible ;
- dans les couches les plus profondes (interface et marnes), la fraction molaire PCE/TCE est comprise entre 60/40 et 70/30, ce qui correspond à l'ordre de grandeur mesuré en 2005 dans ces horizons. Pour ce critère, les deux scénarii donnent des résultats équivalents ;
- à $t = 7600$ j (# 2005), la concentration moyenne en chloroéthènes dans la nappe au niveau de la zone source (moyenne sur les 13 couches) est de $115 \mu\text{mol/l}$, valeur proche de la concentration moyenne mesurée en 2005 sur les piézomètres situés au droit de la zone source ($117 \mu\text{mol/l}$). Les concentrations simulées par le scénario équilibre local (run 49) donnent des concentrations en 2005 plus faibles ($20 \mu\text{mol/l}$).

Ainsi, le modèle non-équilibre local permet de simuler des concentrations totales en chloroéthènes en 2005 plus proches des valeurs mesurées (115 contre $117 \mu\text{mol/l}$) que ne le permet le modèle équilibre local ($20 \mu\text{mol/l}$). De plus, l'allure des courbes d'évolution des concentrations avec le modèle équilibre local montre des fronts raides peu cohérents avec les observations typiques sur site. Ces deux constats sont à la base du choix du modèle non-équilibre local (run 49).

La cinétique d'épuisement de la source de pollution simulée par le modèle non-équilibre local montre (Figure 33) que, si en 2005 le pourcentage de phase organique restant est de 20 % pour le PCE et de 5 % pour le TCE, le ralentissement du flux de dissolution qui s'amorce actuellement indique que le **temps estimé pour atteindre l'épuisement total de la zone source est compris entre 100 et 120 ans**. Par ailleurs, cette figure montre un ralentissement du flux de dissolution autour de la date de 2005 ($t=7600$ j). En d'autres termes, les concentrations dans l'eau ne devraient pas évoluer sensiblement dans les années à venir.

Ces simulations ayant été effectuées avec un coefficient cinétique de transfert de masse constant, la durée d'épuisement de la zone source est donc théoriquement sous-estimée et les concentrations surestimées à la fin du processus de dissolution.

Compte tenu des fortes contraintes imposées sur le modèle, le degré de liberté du modélisateur est faible, ce qui tend à indiquer que les résultats du modèle ont un degré élevé de fiabilité.

Bilan de masse

Avec le code UTCHEM, le bilan de masse est fourni sous la forme de « concentration totale », exprimée en fraction volumique, du composé concerné sous toutes ses formes de manière non différenciée.

Le contrôle du bilan de masse se fait sur l'eau, qui permet de valider la qualité numérique du processus d'écoulement, et sur les composés présents initialement dans la phase organique (PCE et TCE). Le critère de convergence retenu pour ces deux composés est de $5 \cdot 10^{-5}$, exprimé en fraction volumique.

Pour le modèle équilibre local (Tableau 11), à la précision près des valeurs fournies par le code (4 à 5 chiffres significatifs), la somme des volumes eau + PCE + TCE présents dans le domaine local est constant de $t=0j$ (volume total de 95,9997 m³), à $t=7600j$ (volume total de 95,9995 m³) jusqu'à $t=18000j$ (volume total de 95,9970 m³).

Temps (jours)	Volume cumulé d'eau (m ³)			Volume cumulé de PCE (m ³)			Volume cumulé de TCE (m ³)		
	entré	sorti	présent*	entré	sorti	présent*	entré	sorti	présent*
T=0	-	-	92,829	-	-	1,8999	-	-	1,2708
T=50	396,0	395,9	92,89	0	0,01035	1,890	0	0,05297	1,218
T=7600	62160		95,49	0	1,547	0,3531	0	1,114	0,1564
T=18000	181800		95,64	0	1,626	0,2735	0	1,187	0,08353

* volume présent à l'intérieur des limites du domaine du modèle local à l'instant t

**TABLEAU 11 - BILAN DES VOLUMES D'EAU, DE PCE ET DE TCE –
MODÈLE LOCAL ÉQUILIBRE LOCAL, RUN 49**

Pour le modèle non équilibre local (Tableau 12), à la précision près des valeurs fournies par le code, la somme des volumes eau + PCE + TCE présents dans le domaine local est également constant de $t=0j$ (volume total de 95,9997 m³) à $t=7600j$ (volume total de 96,0040 m³) jusqu'à $t=18000j$ (volume total de 95,9999 m³).

Temps (jours)	Volume cumulé d'eau (m ³)			Volume cumulé de PCE (m ³)			Volume cumulé de TCE (m ³)		
	entré	sorti	présent*	entré	sorti	présent*	entré	sorti	présent*
T=0	-	-	92,829	-	-	1,8999	-	-	1,2708
T=50	396,4	396,3	92,87	0	0,06958	1,893	0	0,03717	1,234
T=7600	60670		95,56	0	1,519	0,3804	0	1,207	0,06361
T=18000	180300		95,86	0	1,777	0,1227	0	1,254	0,0172

* volume présent à l'intérieur des limites du domaine du modèle local à l'instant t

**TABLEAU 12 - BILAN DES VOLUMES D'EAU, DE PCE ET DE TCE –
MODÈLE LOCAL NON-ÉQUILIBRE LOCAL, RUN 37**

Pour chaque run, la diminution au cours du temps des volumes de PCE et TCE présents dans le domaine local, avec conjointement l'augmentation du volume d'eau, rend compte de la dissolution de la phase organique.

Phase 5.1.4 étude de sensibilité

Conductivité hydraulique

Du fait de sa forte conductivité hydraulique et de son épaisseur importante, l'horizon des sables est de loin le plus productif, apportant plus de 90 % du débit qui transite dans le modèle. Dans ces conditions, pour respecter la vitesse moyenne de pore (de l'ordre de 1 m/j) observée sur le site, il est nécessaire que la perméabilité des couches de sables soit importante et équivalente aux valeurs moyennes estimées au niveau de la zone source. Pour cette raison, le degré de liberté sur la perméabilité des sables est réduit. En ce qui concerne la couche de marnes, sa très faible productivité engendre une participation négligeable aux concentrations moyennes en organo-chlorés dans la nappe. Ainsi, il n'a pas été jugé utile d'ajuster sa perméabilité. Les couches de graviers et sables et d'interface jouent un rôle clé dans le processus de calage, ce qui explique l'échelle de variation des valeurs de perméabilités testées. Une perméabilité forte entraîne une productivité plus forte de la couche, ce qui accélère le mécanisme de dissolution et, une fois la source suffisamment atténuée, diminue plus rapidement les concentrations dans la nappe qu'avec une perméabilité plus faible.

Saturation initiale de la phase organique

En 2005, la saturation en phase organique dans les couches de sables peut être considérée comme nulle. Ce qui signifie que la dissolution dans ces couches a été suffisamment rapide pour qu'il n'y ait plus de phase organique.

La dissolution étant extrêmement lente dans les marnes, les saturations simulées en 2005 sont quasiment identiques aux saturations initiales (20 ans avant). En conséquence, la saturation initiale n'a pas fait l'objet d'un ajustement. La valeur retenue correspond aux saturations mesurées en 2003.

Les couches de graviers et sables et d'interface jouent un rôle clé dans la simulation de la dissolution. La saturation initiale retenue permet de restituer les valeurs moyennes de saturations mesurées en 2003 dans ces horizons intermédiaires.

Fraction volumique initiale

Les valeurs retenues permettent de respecter l'ordre de grandeur des valeurs mesurées en 2003 et ont été déterminées en tenant compte de leur forte influence sur la dynamique du mécanisme de dissolution sélective.

Pas de temps de calcul

Les runs 52 et 53 ont pour objet de tester l'influence du pas de temps de calcul sur les résultats de la modélisation correspondant au run 37 pour lequel le pas de temps maximal de calcul est $\Delta T_{\max} = 0,02$ j. Pour le run 52, $\Delta T_{\max} = 0,2$ j, pour le run 53, $\Delta T_{\max} = 0,002$ j.

Les résultats, présentés sur la Figure 34, montrent que l'influence du pas de temps de calcul est négligeable sur les concentrations calculées, dans la fourchette étudiée, l'écart maximal entre les différents runs étant inférieur à 3 % sur la concentration en TCE, et inférieur à 0,5 % sur la concentration en PCE. Le run 52, qui a le pas de temps de calcul le plus important, induit les concentrations calculées les plus élevées.

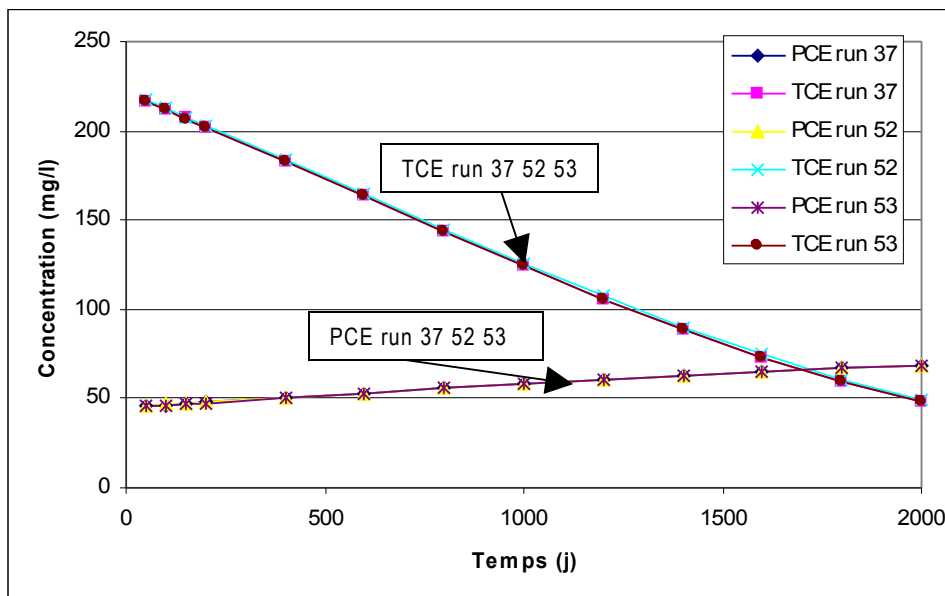


FIGURE 34 - INFLUENCE DU PAS DE TEMPS DE CALCUL SUR L'ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PCE ET TCE DANS LA NAPPE AU DROIT DE LA ZONE SOURCE – MODÈLE LOCAL

Phase 5.1.5 simulations prévisionnelles

Pour le modèle local, les simulations prévisionnelles ont consisté à poursuivre la modélisation de la dissolution de la source jusqu'au temps $t=18000$ j (50 ans), soit sur une durée supplémentaire de 30 ans par rapport à la date de caractérisation du site ($t=7600$ j, année 2005). Les résultats des simulations prévisionnelles pour le scénario retenu (non-équilibre local, run 37) ont été présentés sur la Figure 32 et la Figure 33.

Phase 5.1.6 conclusion

La modélisation du processus de dissolution en cours sur le site A a montré que le modèle local prenant en compte la convection, la dispersion hydrodynamique et la dissolution avec un maillage fin, permettait de restituer de façon acceptable les données mesurées sur le site ainsi que la date de mise en place de la phase organique.

Concernant le mécanisme de dissolution, la comparaison des simulations effectuées avec un modèle équilibre local et un modèle non équilibre local nous a amené à retenir un modèle non équilibre local, avec un coefficient cinétique de transfert de masse de $0,1 \text{ j}^{-1}$.

Le résultat de ces simulations est une chronique de concentrations en PCE et TCE qui sera utilisée comme condition initiale dans le modèle régional pour simuler la dissolution dans la zone source.

PHASE 5.2 MODÈLE RÉGIONAL - CONSTRUCTION, CALAGE, ÉTUDE DE SENSIBILITÉ, SIMULATIONS PRÉVISIONNELLES

Phase 5.2.1 présentation des codes MODFLOW et RT3D

Le code VISUAL MODFLOW PRO V.4.1, développé par Waterloo Hydrogeologic, Inc. (WHI), est un code numérique 3D d'écoulement monophasique eau (à travers le module MODFLOW) et de transport de masse (via le module RT3D) prenant en compte les mécanismes de convection, de dispersion hydrodynamique, d'adsorption (plusieurs isothermes possibles) et de biodégradation (plusieurs schémas de dégradation) en régime permanent ou transitoire.

Les équations de base pour le transport de masse couplé à la dispersion et à la biodégradation séquentielle, dans un milieu à porosité constante, peuvent être écrites sous la forme :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\nabla \cdot (UC_i) - \lambda_i C_i + \nabla \cdot (D \cdot \text{grad}(C_i)) \\ \frac{\partial C_j}{\partial t} &= -\nabla \cdot (UC_j) - \lambda_j C_j + a_{ij} \lambda_i C_i + \nabla \cdot (D \cdot \text{grad}(C_j))\end{aligned}\quad (41)$$

∇ et grad	opérateurs mathématiques nabla et gradient
C_i et C_j	concentrations du composé initial i et produit j [ML ⁻³]
U	vitesse moyenne intrinsèque de pore [LT ⁻¹]
D	tenseur de dispersion [L ² T ⁻¹]
λ	constante de biodégradation d'ordre 1 du composé [T ⁻¹]
a_{ij}	rapport stœchiométrique entre le composé j et i (égal au rapport des masses molaires des deux composés) [-]

Le code découple les équations aux dérivées partielles pour résoudre séparément l'écoulement et le transport de masse.

L'écoulement est résolu par le code MODFLOW-2000, qui inclut 5 types de solveurs :

- ◆ Slice-Successive Overrelaxation (SOR),
- ◆ Strongly Implicit Procedure (SIP),
- ◆ Preconditioned Conjugate-Gradient (PCG2 et PCG4),
- ◆ Link-Algebraic Multigrid Solver (LMG),
- ◆ Algebraic Multigrid Solver (AMG),
- ◆ Geometric Multigrid Solver (GMG),
- ◆ WHS Solver (WHS), du type BI-CGSTAB.

D'après les tests de sensibilité effectués par le développeur du logiciel (WHI), la méthode WHS permet de respecter au mieux le compromis entre précision souhaitée et temps de calcul. Cette méthode a donc été utilisée, avec un critère de convergence sur les piézométries calculées de 0,001 m.

Le transport de masse est résolu par le code numérique RT3D v.2.5, qui inclut 3 types de méthodes de résolution :

- ◆ des méthodes Eulériennes-Lagrangiennes basées sur la technique de « particle-tracking » :
 - méthode des Caractéristiques (MOC),
 - méthode des Caractéristiques Modifiées (MMOC),
 - méthode hybride MOC / MMOC (HMOC),
- ◆ des méthodes standard basées sur les différences finies :
 - différences finies amont (DFA),
 - différences finies centrées (DFC),
- ◆ une méthode TVD (Total Variation Diminishing, méthode d'ordre 3).

Ces méthodes de résolution diffèrent dans la manière de considérer le terme de convection :

- ▲ avec les méthodes Eulériennes-Lagrangiennes et TVD, l'équation de transport aux dérivées partielles est séparée en deux parties, le terme de convection d'une part, les autres termes (dispersion et biodégradation) d'autre part, qui sont résolues séparément ;
- ▲ avec les méthodes différences finies telles qu'elles sont implémentées dans le code, tous les termes sont résolus simultanément.

Selon la méthode sélectionnée, la résolution des différents termes peut se faire par une schématisation implicite et/ou explicite en temps :

- ▲ avec les méthodes Eulériennes-Lagrangiennes (MOC, HMOC et MMOC) et TVD, le terme de convection est résolu de manière explicite, les termes de dispersion et de biodégradation de manière explicite ou implicite ;
- ▲ avec la méthode des différences finies amont (DFA), la méthode de résolution peut être soit explicite, soit implicite pour tous les termes (dans notre exemple, convection, dispersion et biodégradation), des méthodes de « splitting » d'opérateur n'étant pas implémentées dans le code pour cette méthode ;
- ▲ avec la méthode des différences finies centrées (DFC), l'ensemble des termes est résolu de manière implicite.

Dans le code VISUAL MODFLOW PRO v.4.1, avec une schématisation implicite, la résolution des systèmes linéaires est réalisée par la méthode du Gradient Conjugué Généralisé (GCG). Trois préconditionneurs sont disponibles : Jacobi (préconditionneur par défaut), SSOR et Cholesky modifié incomplet.

Si l'on sélectionne une schématisation explicite, le code calcule un pas de temps maximal qui doit respecter les trois critères numériques suivants, défini pour chacune des mailles actives du domaine :

▲ **la condition de Courant :**

$$\Delta t \leq CFL \times R \times \min \left(\frac{\Delta x}{U_x}, \frac{\Delta y}{U_y}, \frac{\Delta z}{U_z} \right) \quad (42)$$

Δt	pas de temps de calcul [T]
CFL	nombre de Courant [-]
R	facteur de retard dû au mécanisme d'adsorption [-]
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	taille de la maille considérée dans les directions x, y et z [L]
U_x, U_y, U_z	vitesse de pore, au niveau de la maille considérée, dans les directions x, y et z [LT ⁻¹]

▲ **le critère de stabilité numérique vis-à-vis de la dispersion hydrodynamique :**

$$\Delta t \leq \frac{0.5 \times R}{\frac{D_{xx}}{\Delta x^2} + \frac{D_{yy}}{\Delta y^2} + \frac{D_{zz}}{\Delta z^2}} \quad (43)$$

Δt	pas de temps de calcul [T]
R	facteur de retard dû au mécanisme d'adsorption [-]
D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}	composantes du tenseur de dispersion hydrodynamique dans les directions x, y et z [L ² .T ⁻¹]
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	taille de la maille considérée dans les directions x, y et z [L]

▲ **le critère de stabilité numérique vis-à-vis du terme puits / source :**

$$\Delta t \leq \left| \frac{R \times \theta}{q} \right| \quad (44)$$

Δt	pas de temps de calcul [T]
R	facteur de retard dû au mécanisme d'adsorption [-]

θ porosité totale [-]
 q flux, par unité de volume, du mécanisme puits / source [T^{-1}]

Le dernier critère n'est calculé que pour les mailles possédant une condition aux limites de type puits (ex : puits de pompage) / source (source de pollution).

Une fois calculé pour chacune des mailles actives les trois pas de temps de calcul correspondant aux trois critères numériques, le code retient la plus petite des trois valeurs. Alors que la condition de CFL n'est pas requise dans le cas d'un schéma implicite, elle est tout de même prise en compte dans l'estimation du pas de temps par VISUAL MODFLOW PRO.

La possibilité de contrôle, par l'utilisateur, des critères temporels de calcul (pas de temps initial, pas de temps maximal et raison géométrique de progression du pas de temps réel de calcul), dépend du type de schématisation sélectionné :

- **avec une schématisation explicite en temps**, l'utilisateur n'a accès qu'au nombre de Courant (CFL). En supposant que parmi les trois critères numériques précités c'est la condition de Courant qui engendre la plus petite valeur de pas de temps, l'utilisateur peut donc contrôler le seul pas de temps maximal via le nombre CFL. De manière théorique, une solution numérique est stable pour $CFL \leq 1$, et, en outre, engendre une diffusion numérique pour un $CFL < 1$. La schématisation explicite est réputée pour être beaucoup moins gourmande en mémoire que la schématisation implicite. Par contre, elle a le désavantage de nécessiter, en général, des faibles pas de temps de calcul pour assurer sa stabilité. Par défaut, le code RT3D v.2.5 propose un CFL de 0,75 ;
- **avec une schématisation implicite en temps**, l'utilisateur a accès au nombre de Courant, mais également, s'il le souhaite, à la sélection du pas de temps initial, du pas de temps maximal et de la raison géométrique de progression du pas de temps réel. La schématisation implicite a le désavantage de nécessiter plus de mémoire et d'engendrer de plus gros fichiers de calcul, mais elle est en théorie stable quel que soit la valeur du CFL. En pratique, les développeurs conseillent d'utiliser un $CFL \leq 1$ pour garantir la précision de la solution, même si la sélection est laissée au libre arbitre de l'utilisateur.

Phase 5.2.2 schématisation et construction du modèle régional

Le modèle régional (2D dans le plan XY) s'étend sur une superficie d'environ 3 km² et englobe une bonne partie de la zone industrielle du site A jusqu'au canal de décharge de la rivière, constituant l'exutoire de la nappe.

Les **caractéristiques du domaine** modélisé sont (voir Figure 35) :

- un maillage général avec des mailles de 50 x 50 m, un maillage intermédiaire de 25 x 25 m pour assurer la transition avec le maillage fin et un maillage raffiné avec des mailles de 5 x 5 m sur l'ensemble de la zone concernée par la pollution par organo-chlorés, depuis la zone source principale du site A jusqu'à la rivière. Ces choix ont été effectués, à l'issue de l'étude de sensibilité de la taille du maillage, pour respecter à la fois les dimensions caractéristiques du site (en particulier la dimension de la cave sous laquelle est localisée la zone source), les critères de stabilité et de précision de la solution numérique et des temps de calcul « raisonnables » (de l'ordre de quelques heures sur un PC de 2 GHz avec 512 Mo de RAM) ;
- le système aquifère modélisé est monocouche à surface libre avec prise en compte de la géométrie de la surface du terrain naturel et du substratum de l'aquifère. L'horizon modélisé, dont l'épaisseur est variable dans l'espace, correspond à l'ensemble des horizons lithologiques aquifères mis en évidence (sables, graviers et sables et couche interface) sur une épaisseur de 7 m environ ;
- *initialement, un modèle régional 3D a été construit, prenant en compte 5 couches (2 couches de sables, 1 couche de sables et graviers, 1 couche interface et 1 couche correspondant à la partie supérieure du substratum marneux), multipliant ainsi par 5 le nombre total de mailles (120 000 au lieu de 24 000 pour le modèle 2D). Le temps de calcul pour une simulation de calage (sur 7600 j) avec prise en compte du mécanisme de biodégradation était supérieur à 5 jours (PC de 2 GHz avec 512 Mo de RAM). De plus, les fichiers de résultats générés par RT3D pour chacun des composés ayant une taille de 300 Mo environ, ils se sont avérés illisibles, Visual MODFLOW se mettant en*

erreur lors de leur lecture. Une demande d'assistance technique auprès de WHI n'a pas permis de résoudre ce problème, alors que la documentation technique du logiciel ne mentionne pas ce type de restriction d'utilisation. En conséquence, le modèle régional retenu est un modèle monocouche ;

4 zones sources sont modélisées :

la source principale au droit de la cave du Hall100 (au droit des piézomètres A8-A9-A14bis-A16-A17) sur le site A,
deux sources secondaires situées sur le site A (source au niveau du piézomètre A6 et source à l'est du piézomètre A5 en limite de la voie ferrée),
une source sur le site E,
chaque zone source est modélisée dans une maille unique, de superficie 25 m²,
le **couplage modèle local / modèle régional** (pour prendre en compte une chronique d'évolution des concentrations dans la source principale) a été effectué comme suit :

- pour chacune des couches du modèle local (au nombre de 13) et pour chaque pas de temps, des concentrations moyennes en PCE et TCE sont calculées (moyenne des 48 mailles de la zone source dans le plan Oxy),
- la source principale de pollution est construite sous la forme d'une chronique de concentrations en PCE et TCE dans la nappe sur une période de 50 ans ($t = 0$ à 18 000 j) à partir des concentrations moyennes pour les 13 couches du modèle local (Phase 4.3.1). Cette chronique représente la source sur toute l'épaisseur de l'aquifère en retenant, pour chaque composé, une moyenne des concentrations de chaque horizon pondérée par les transmissivités,

en ce qui concerne les sources secondaires, en l'absence d'études détaillées de leurs caractéristiques, leur chronique d'évolution est calquée sur celle de la source principale : les concentrations sont diminuées d'un facteur estimé à partir de la comparaison des concentrations mesurées dans l'eau. Ce facteur est fixé à 5 pour la source au droit du piézomètre A6, à 20 pour la source située à l'est de A5 et à 100 pour la source située sur le site E,

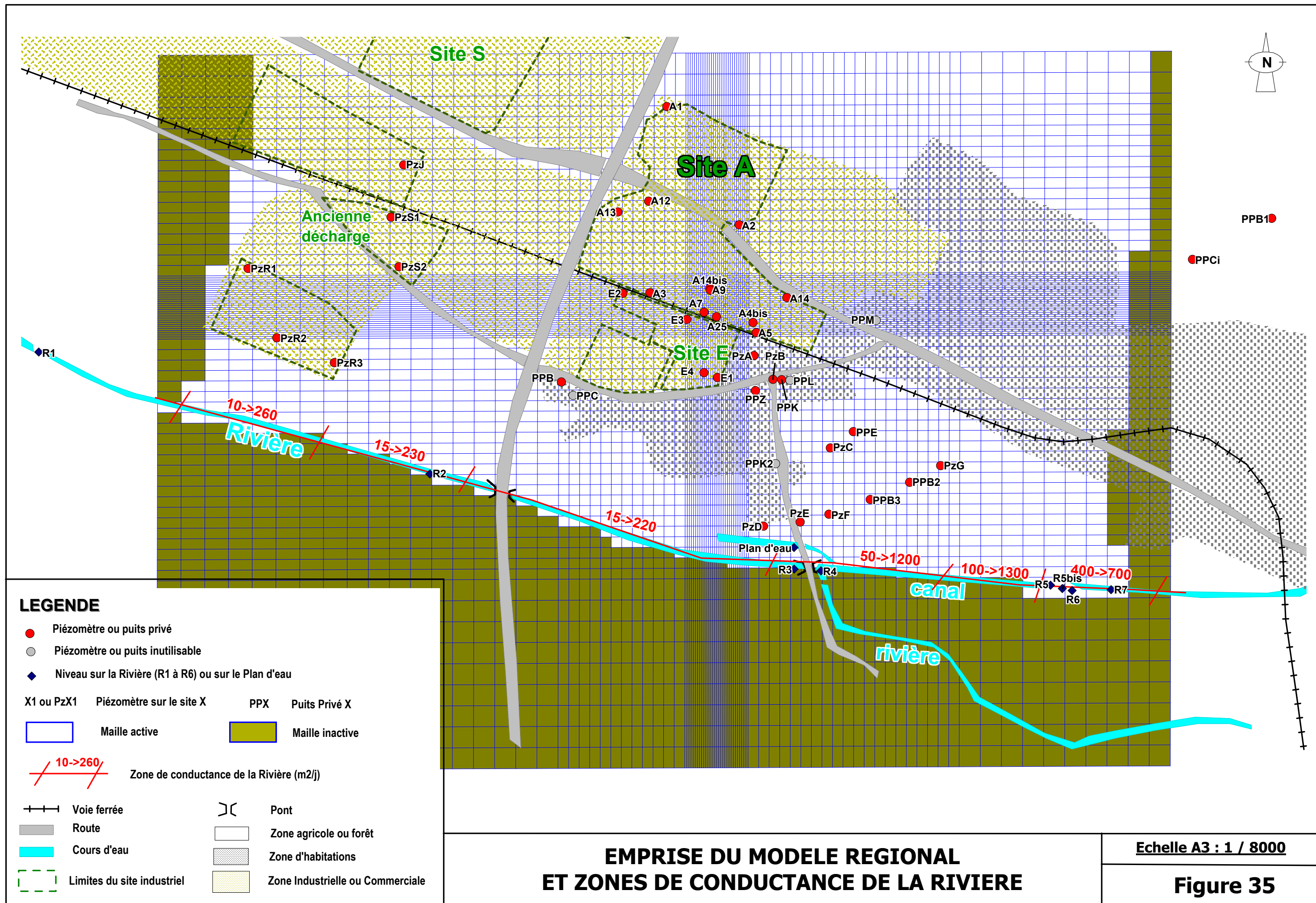
le bloc de béton situé en aval immédiat de la zone source principale a été simulé sous la forme d'une zone de très faible perméabilité (10^{-10} m/s) réparti sur trois mailles (surface totale de 75 m²).

Les **conditions aux limites sont constantes dans le temps**, malgré de fortes variations de la direction des écoulements sur 3 ans (par manque de caractérisation de l'évolution de ces variations avec un pas de temps adapté). Elles comprennent :

- la pluie utile, estimée sur la région à 30 mm/an, homogène sur tout le domaine,
- les potentiels imposés sur la limite Nord : croissants de 147,1 à 148 m NGF sur la moitié ouest puis décroissants de 148 à 146,55 m NGF sur la moitié est,
- les conditions imposées sur la rivière :
 - le potentiel imposé retenu est compris entre 144,25 et 139,9 m NGF avec prise en compte des seuils observés entre les points R3 et R4 et R5 et R6,
 - la rivière est connectée à la nappe par l'intermédiaire d'une conductance exprimant la capacité d'échange rivière / nappe. Après des tests de sensibilité, la conductance retenue varie entre 5 et 1200 m²/j selon la zone d'échange considérée (Figure 35), ces valeurs étant caractéristiques de berges de rivière peu colmatées.
- les conditions aux limites sont des conditions de flux nul sur les limites Est et Ouest.

Les **conditions initiales** ne s'appliquent que pour la pollution puisque l'écoulement se fait en régime permanent. A $t = 0$, la concentration est nulle pour les organo-chlorés sauf au droit de la source où les concentrations en PCE et TCE sont non nulles (les valeurs sont fonction de la chronique d'évolution retenue).

L'état de référence pour la piézométrie et les concentrations en organo-chlorés est celui de janvier 2005.



Le modèle régional 2D ainsi construit permet de caler :

- le champ de conductivité hydraulique et les conductances nappe/rivière, à partir de la piézométrie mesurée ;
- les vitesses de biodégradation des organo-chlorés (conditions anaérobies, dégradation séquentielle, puis conditions aérobies, oxydation non séquentielle) à partir des concentrations en organo-chlorés dans l'eau. Les constantes du 1^{er} ordre déduites du bilan 2D (phase 4.2.2) ont été utilisées en première approche pour fixer les ordres de grandeurs.

Dans le cadre du calage du modèle, une étude de sensibilité à certains paramètres physiques et numériques a été menée.

Phase 5.2.3 calage et couplage du modèle régional avec le modèle local

A ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LES PARAMÈTRES NUMÉRIQUES

Une **étude de sensibilité** a été menée à l'égard de la **dispersion numérique** engendrée par les méthodes de résolution testées. Les paramètres numériques testés sont les suivants :

- la méthode numérique de résolution pour le transport,
- la taille du maillage,
- la schématisation temporelle (implicite ou explicite),
- le critère CFL (Courant-Friedrich-Levy),
- le pas de temps maximal de calcul.

Le schéma de principe de cette étude est présenté sur la Figure 36.

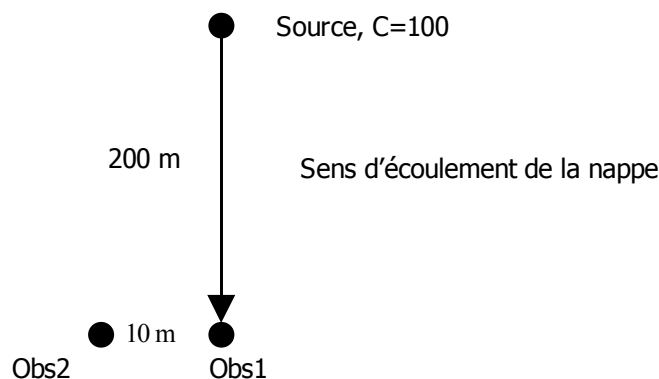


FIGURE 36 - PRINCIPE DE L'ÉTUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – MODÈLE RÉGIONAL

Il s'agit d'une première échelle d'observation, entre la zone source sur le site et le piézomètre PzA. Une deuxième échelle d'observation a été également testée, comprenant l'intégralité du panache jusqu'à la rivière.

Le seul mécanisme de transport considéré est la convection (traceur non réactif sans dispersion hydrodynamique). La seule exception concerne l'étude de sensibilité de la schématisation temporelle, pour laquelle un mécanisme de dispersion longitudinale ($\alpha_L = 0,1$ m) a été introduit, le terme de convection n'étant schématisé qu'en explicite avec la méthode numérique étudiée (TVD). Les résultats de cette étude de sensibilité sur les paramètres numériques sont illustrés avec deux modes de représentation : (i) un champ de concentration du traceur en régime permanent aux deux échelles d'observation, et (ii) une évolution de la concentration du traceur en fonction du temps sur les points Obs1 (situé dans le tube de courant issu de la source) et Obs2 (situé en position latérale).

Influence de la méthode numérique de résolution (maillage régulier de 5m x 5m, schéma temporel explicite, CFL de 0,75 qui implique, sur cet exemple, un pas de temps maximal de calcul de 1,2 j)

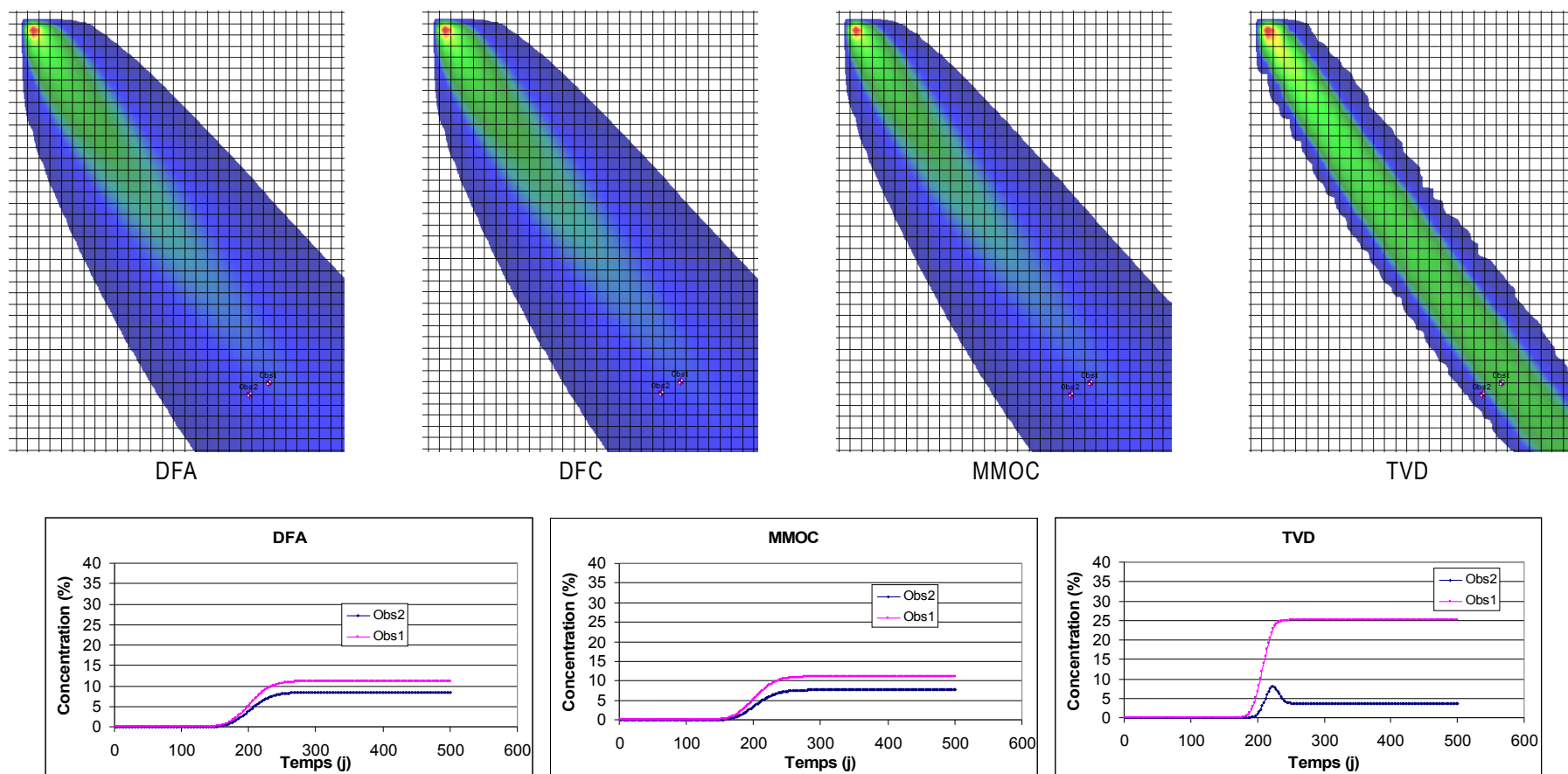


FIGURE 37 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – INFLUENCE DE LA MÉTHODE DE RÉOLUTION
(CONCENTRATION RELATIVE PAR RAPPORT À LA CONCENTRATION INITIALE)

Influence de la taille du maillage (maillage régulier, méthode TVD explicite, CFL de 0,75)

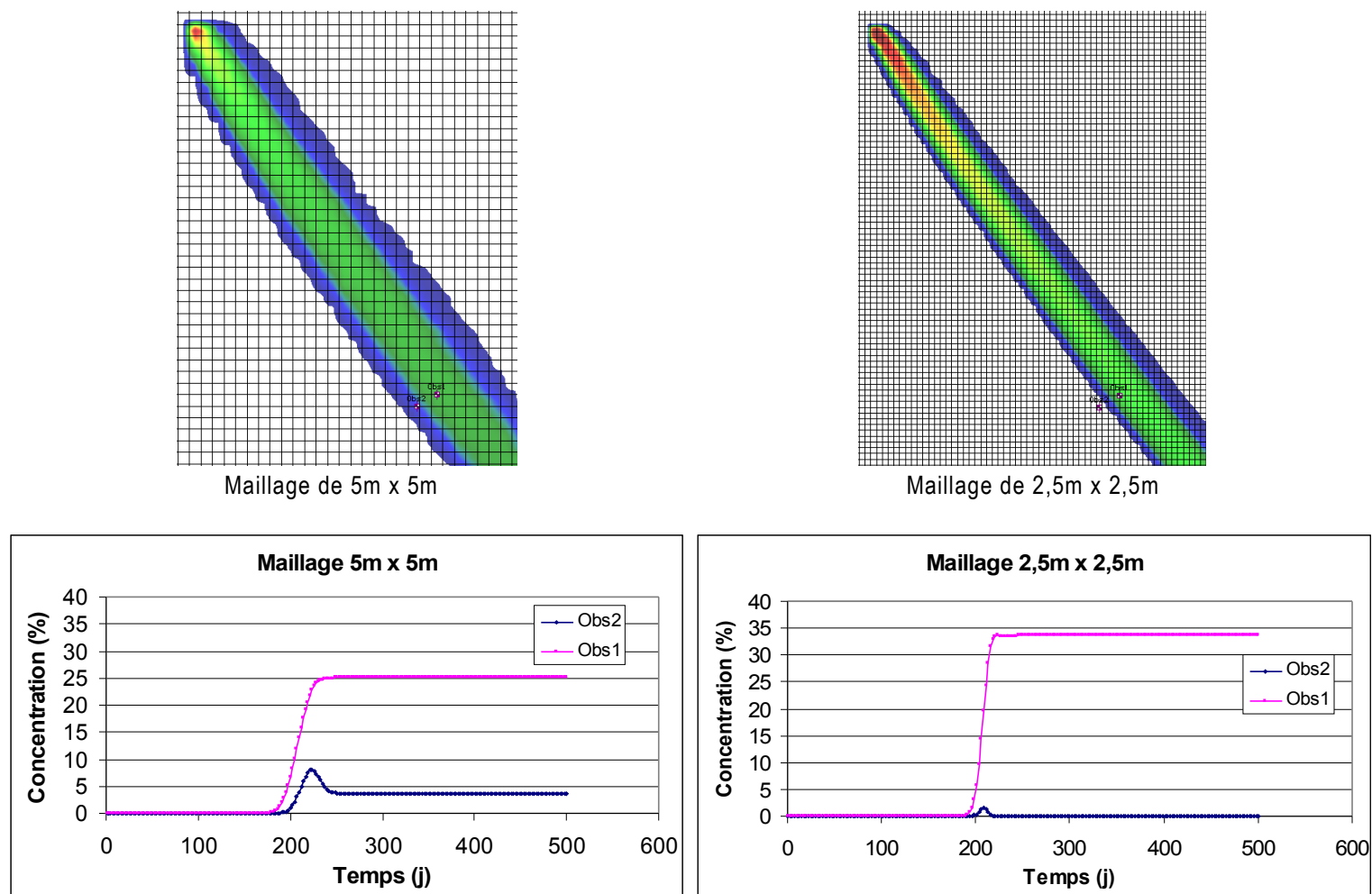
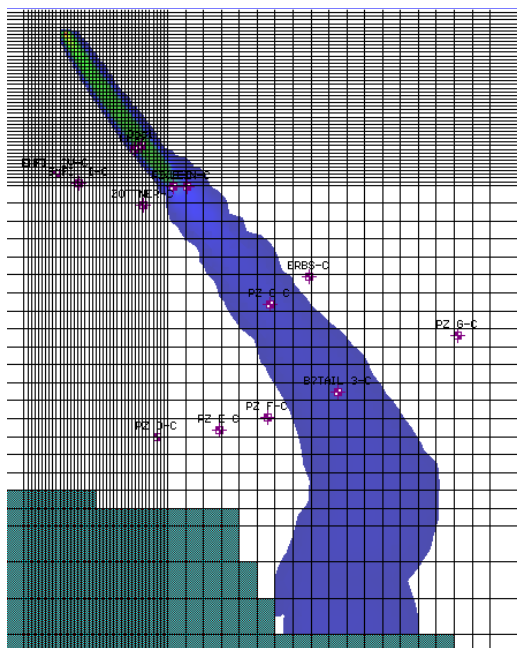
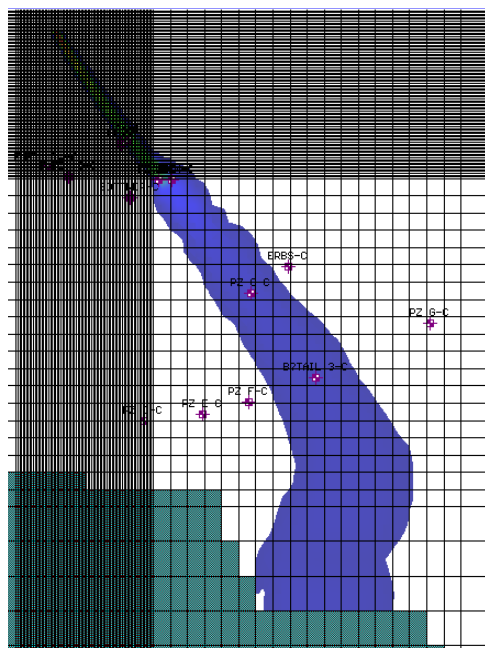


FIGURE 38 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – INFLUENCE DE LA TAILLE DU MAILLAGE – ZONE PROCHE
(CONCENTRATION RELATIVE PAR RAPPORT À LA CONCENTRATION INITIALE)

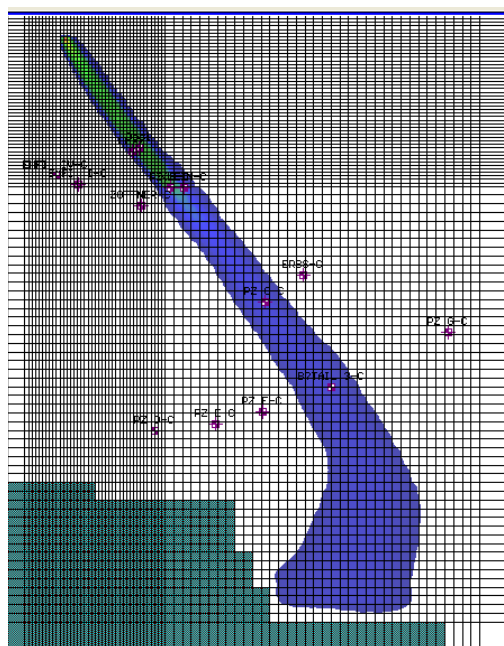
Influence de la taille du maillage (maillage régulier, méthode TVD explicite, CFL de 0,75)



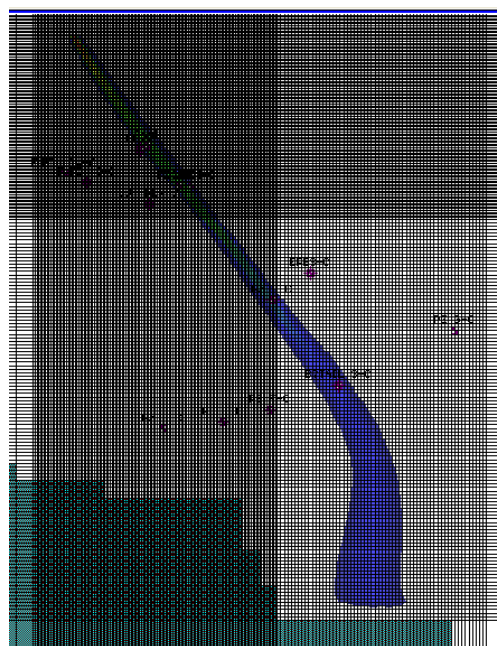
Taille des mailles : 5m x 5m et 25m x 25m



Taille des mailles : 2,5m x 2,5m et 25m x 25m



Taille des mailles : 5m x 5m et 12,5m x 12,5m



Taille des mailles : 2,5m x 2,5m et 5m x 5m

**FIGURE 39 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE –
INFLUENCE DE LA TAILLE DU MAILLAGE – ZONE ÉLOIGNÉE**

Influence de la schématisation temporelle du terme de dispersion (maillage régulier de 5m x 5m, méthode TVD, CFL de 0,75)

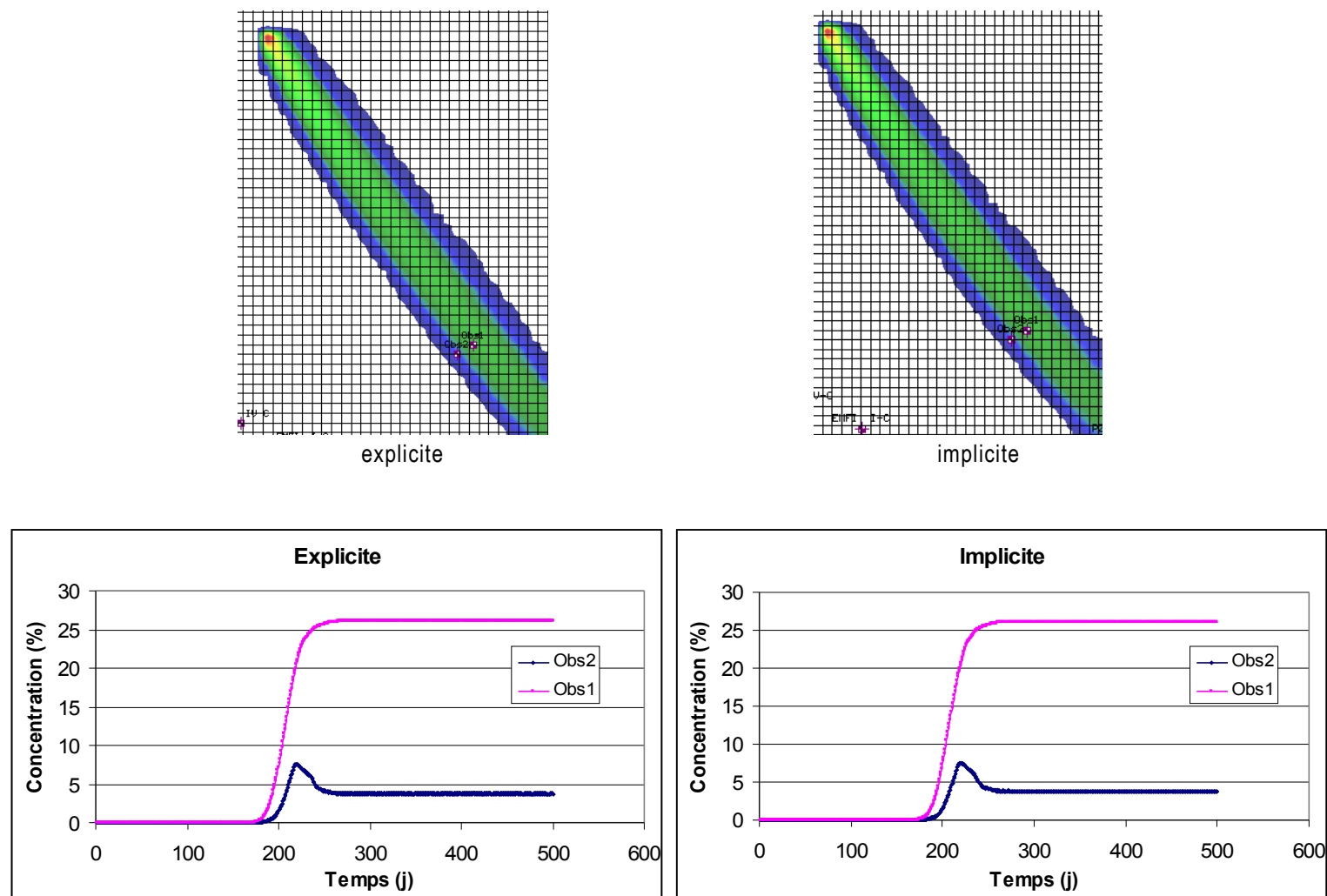


FIGURE 40 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – INFLUENCE DE LA SCHÉMATISATION TEMPORELLE

Influence du critère CFL (maillage régulier 5m x 5m, méthode TVD explicite)

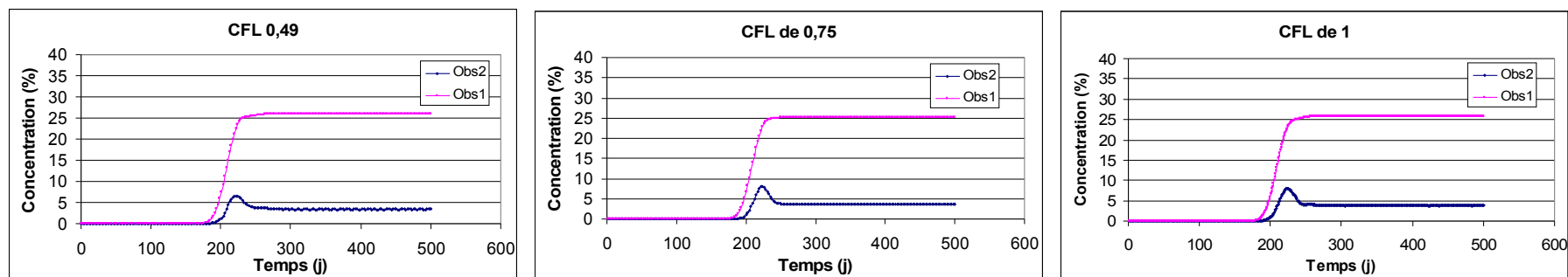
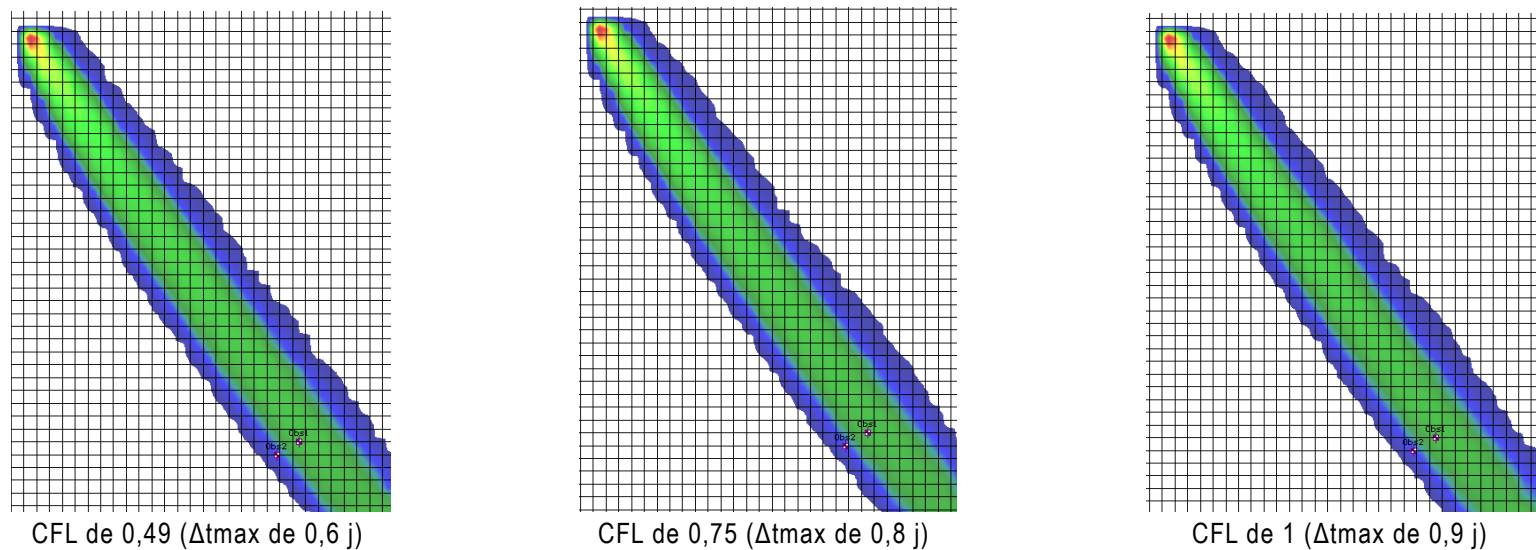


FIGURE 41 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – INFLUENCE DU CRITÈRE CFL

Influence du pas de temps maximal de calcul (maillage régulier 5m x 5m, méthode TVD, CFL de 0,75)

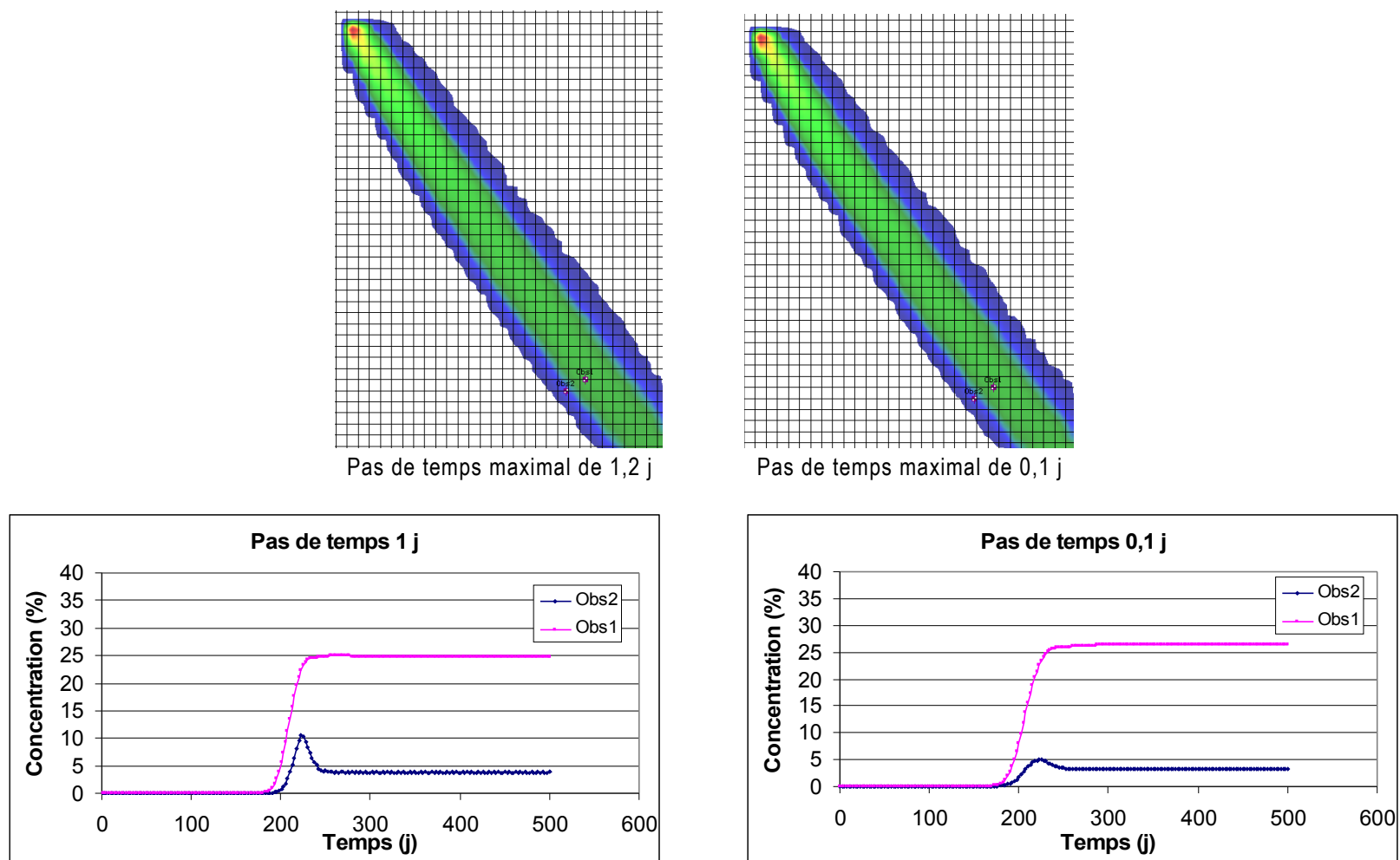


FIGURE 42 - ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR LA DISPERSION NUMÉRIQUE – INFLUENCE DU PAS DE TEMPS DE CALCUL

Les résultats des simulations montrent les éléments suivants :

◆ **Influence de la méthode de résolution** (Figure 37)

La méthode TVD engendre une diffusion numérique plus faible que les trois autres méthodes (différences finies amont et centrées, méthode des caractéristiques modifiées), lesquelles donnent des résultats similaires. D'une part, le front de concentration est plus « raide » qu'avec les trois autres méthodes, et d'autre part, la diffusion latérale est plus réduite avec la méthode TVD qu'avec les trois autres méthodes (concentration et largeur de panache en Obs2 plus faible d'un facteur 2 avec la méthode TVD). **La méthode numérique de résolution est donc un paramètre très sensible.**

Cependant, la méthode TVD, telle qu'elle est implémentée dans le code, conduit à un temps de calcul sensiblement plus élevé (5 fois plus important qu'avec les autres méthodes) et à la présence de légères oscillations de la solution sur les franges du panache. Cependant, pour ce dernier point, il faut souligner qu'il est difficile de séparer ce qui est dû à l'algorithme de tracé des contours de l'effet du schéma numérique.

◆ **Influence de la taille du maillage** (Figure 38 et Figure 39)

La taille du maillage est également un paramètre très sensible sur les résultats de la modélisation. En effet, en raffinant le maillage d'un facteur 2, on aboutit à une largeur de panache et une diffusion numérique (calcul basé sur la comparaison des concentrations dans l'axe et en latéral) diminuées d'un facteur 1,4 environ, dans une zone proche de la source.

On met également en évidence la nécessité, pour limiter la diffusion numérique, d'utiliser un maillage précis sur l'ensemble du domaine concerné par l'existence du panache, et non uniquement au niveau des zones de plus grand intérêt (zone source par exemple). En effet, la Figure 39 montre qu'à une échelle d'observation plus grande, la largeur du panache au niveau de la rivière est identique pour les deux premières simulations, qui possèdent un maillage précis différent mais un maillage grossier identique. Si le panache, dans la zone de raffinement, est plus fin avec le maillage plus précis (2,5m x 2,5m), il redevient similaire dès l'atteinte de la zone de maillage grossier.

Entre le couple de maillage 5m x 5m / 25m x 25m et 2,5m / 5m x 5m, la largeur du panache au niveau de la ligne de points PzD – PPB3 est réduite de 150 à 50 m. Il faut noter que, comme pour le choix du pas de temps, l'étude d'un point d'observation en lisière du panache est pénalisante car très sensible à la position simulée du panache.

Le maillage utilisé par le logiciel VISUAL MODFLOW PRO est un maillage de type écossais. Ce type de maillage implique une croissance importante du nombre total de mailles lorsque le modélisateur souhaite raffiner localement le maillage. Ce qui se traduit par une augmentation très sensible de la durée du calcul. Par exemple, entre les modèles utilisant les deux couples de maillage cités précédemment, le nombre total de mailles est multiplié par 6 (de 9500 à 62400) tandis que la durée du calcul est multipliée par 26 (de 30s à 13 min). Le compromis entre précision des résultats et durée du calcul doit donc être étudié quand il s'agit de définir le maillage.

◆ **Influence de la schématisation temporelle** (Figure 40)

Sur les tests effectués, avec un mécanisme de dispersion résolu de manière explicite et implicite et avec une méthode TVD, une **quasi-similitude de la solution** est observée.

◆ **Influence du critère CFL** (Figure 41)

De manière théorique, une solution numérique explicite est stable pour un nombre $CFL \leq 1$, et engendre une diffusion numérique pour un $CFL < 1$ ($CFL=1$ n'engendre pas de diffusion numérique).

En pratique, les trois solutions obtenues sont très proches. De plus, sur l'exemple traité, le critère numérique de stabilité le plus contraignant est la condition de Courant (Equation ()). Le CFL contrôle donc directement le pas de temps maximal de calcul.

Il peut donc être conseillé de choisir un CFL proche de 1, qui permet une résolution plus rapide (en termes de durée de calcul) qu'un CFL plus faible, ce qui limite par ailleurs la diffusion numérique.

◆ **Influence du pas de temps maximal de calcul** (Figure 42)

Dans notre exemple, le seul mécanisme de transport simulé est le mécanisme de convection, qui est schématisé uniquement en explicite avec la méthode TVD. Pour que l'utilisateur puisse renseigner dans VISUAL MODFLOW PRO v.4.1 un pas de temps maximal de calcul, il faut activer la schématisation implicite des autres termes de transport (dispersion, biodégradation), même si ces mécanismes ne sont pas actifs (dispersion nulle dans notre exemple).

Le test avec un pas de temps maximal de calcul fixé à 0,1 j engendre une diffusion numérique légèrement plus faible qu'avec le pas de temps maximal de 1 j (concentration dans l'axe supérieure de 5 % et concentration latérale inférieure de 10 %), mais une augmentation du temps de calcul d'un facteur 6.

Le pas de temps maximal de calcul est donc un paramètre moins influent sur la solution que la taille du maillage, à condition qu'il respecte les critères de stabilité, contrôlés essentiellement par le nombre CFL. L'optimisation du compromis durée de la simulation / qualité de la solution doit donc plutôt être envisagée par rapport au maillage que par rapport au pas de temps de calcul maximal, qui est géré, sous VISUAL MODFLOW PRO, par le code lui-même en fonction du critère de Courant renseigné pour une schématisation explicite.

Conclusion

L'étude de sensibilité menée sur les paramètres numériques montre que, sur notre exemple, **les paramètres les plus influents sur la précision de la solution sont la méthode de résolution et la taille du maillage.** Les paramètres numériques idéaux pour limiter la diffusion numérique sont, sur notre étude, un schéma TVD explicite avec un CFL proche de 1, un pas de temps de calcul géré par le code, et un maillage le plus raffiné possible sur l'ensemble de la zone concernée par le panache.

Cependant, pour les simulations de calage du modèle régional, nous avons retenu un schéma différences finies amont (DFA). Ce choix est motivé par deux éléments :

- ◆ des temps de calculs sensiblement plus élevés avec la méthode TVD vis-à-vis de la méthode des différences finies amont ;
- ◆ comme indiqué précédemment, l'étalement latéral du panache est nettement plus important que celui expliqué par la seule dispersion hydrodynamique (la cause étant de fortes variations temporelles de la direction des écoulements). Pour restituer (en régime permanent) cet étalement important, le modélisateur a deux possibilités : augmenter artificiellement la dispersion physique (dispersivité transversale) dans le modèle ou utiliser un schéma numérique générant une forte diffusion numérique. Au vu des contraintes de temps de calcul, nous avons opté pour la seconde solution.

La méthode de résolution ainsi retenue est la méthode des différences finies amont avec une schématisation explicite et un pas de temps initial et maximal géré par le code. Le critère de convergence relatif sur les concentrations est fixé par défaut à 0,0001.

B ETUDE DE SENSIBILITÉ SUR CERTAINS PARAMÈTRES PHYSIQUES

● Mécanisme de dispersion

Le transport transitoire et hétérogène génère un panache d'organo-chlorés dans la nappe plus large que ne le laisse présager l'estimation de la dispersion apparente. Pour quantifier la dispersion, sans tenir compte de la variation temporelle des écoulements, un essai de traçage non réactif a été simulé à l'aide du code numérique VISUAL MODFLOW PRO v.4.1.

Le transport hydrodispersif bidimensionnel homogène représentatif de l'aquifère a été simulé (dimensions 700m x 300m, maillage régulier 4m x 4m, $K = 3.10^{-4}$ m/s, $\omega = 0,06$, $i = 0,6$ %, source uniforme avec $C_0 = 100$ mg/l à $x=0$ m et dimensions 16m x 16m). La méthode de résolution numérique est un schéma TVD qui assure une diffusion numérique limitée.

L'étude de sensibilité a été menée sur des valeurs de dispersivité apparente présentées Tableau 13 en considérant une distance source / point d'observation de 700 m (distance entre la source principale de pollution et la rivière). 6 runs ont été réalisés, allant du run 1 ($\alpha_L = \alpha_T = 0$, correspondant à de la convection pure) au run 6 ($\alpha_L = 10$ m et $\alpha_T = 3,33$ m). Les données issues du traçage de terrain n'étant pas exploitables, elles n'ont pas été retenues pour cette étude de sensibilité.

Paramètre	Source	Valeur minimale (m)	Valeur maximale (m)
α_L	Gelhar et Axnes, 1983	7	100
α_T	Gelhar et al., 1992	0,7	10
	ASTM, 1995 ; USEPA, 1986	2,3	33

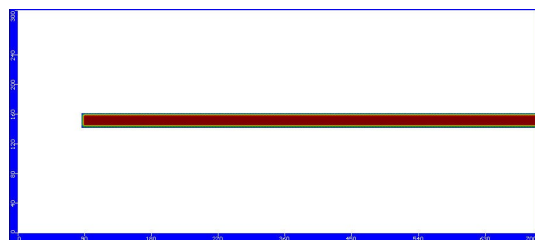
TABLEAU 13 - ECHELLE DE VARIATION DES DISPERSIVITÉS APPARENTES POUR LA SIMULATION D'UN TRACEUR NON RÉACTIF (POUR UNE DISTANCE À LA SOURCE DE 700 M)

Les résultats des simulations (en régime permanent) sont visualisés Figure 43. Ils montrent une influence très sensible des dispersivités sur la géométrie et les concentrations du panache.

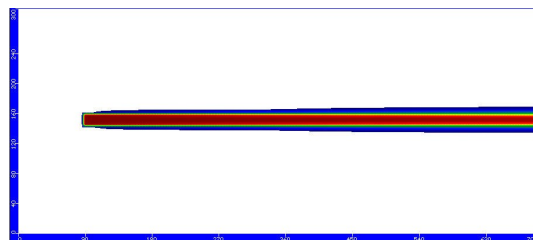
En considérant une dispersivité transversale apparente comprise entre 0,7 et 33 m (valeur minimale et maximale du Tableau 13), le jeu de dispersivités restituant au mieux ces données est $\alpha_L = 0,1$ m et $\alpha_T = 0,01$ m (Figure 43).

Alors que l'étalement transversal observé du panache est d'environ 300 m au niveau de l'exutoire de la nappe ($x = 700$ m), le mécanisme de dispersion hydrodynamique ne participe donc que marginalement à cet étalement et donc à l'atténuation des concentrations dans le panache de composés dissous.

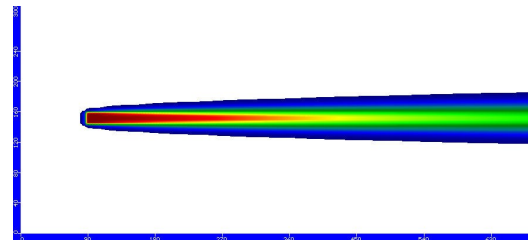
$$\alpha_L = \alpha_T = 0$$



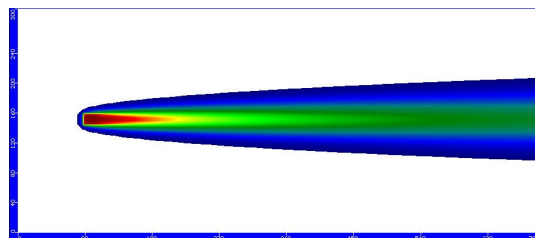
$$\alpha_L = 0,1 \text{ m} - \alpha_T = 0,01 \text{ m}$$



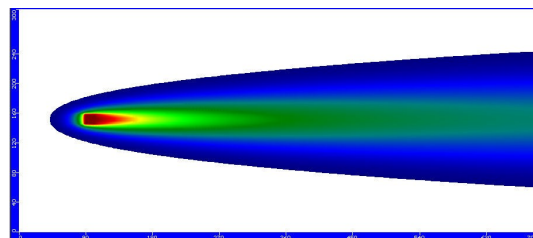
$$\alpha_L = 1 \text{ m} - \alpha_T = 0,1 \text{ m}$$



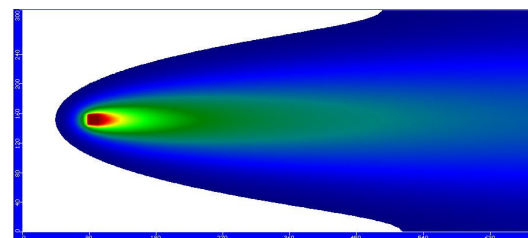
$$\alpha_L = 1 \text{ m} - \alpha_T = 0,33 \text{ m}$$



$$\alpha_L = 10 \text{ m} - \alpha_T = 1 \text{ m}$$



$$\alpha_L = 10 \text{ m} - \alpha_T = 3,33 \text{ m}$$



Echelle de concentrations



Echelle :

100 m

FIGURE 43 - ETUDE DE SENSIBILITÉ DU MÉCANISME DE DISPERSION

● Mécanisme d'adsorption

En supposant un modèle équilibre local, l'adsorption peut être modélisée par le coefficient de distribution K_d (équation (22)). De façon pratique, le K_d peut être estimé à partir de l'approximation de l'équation 28 qui fait intervenir le coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc}).

Différentes lois de régression sont proposées dans la littérature pour calculer le coefficient K_{oc} , en particulier les lois de type $K_{oc}=f(K_{ow})$, K_{ow} étant le coefficient de partage octanol/eau. Parmi les relations disponibles, celles de Ball et Roberts (1991a/b) et de Gerstl (1990) sont adaptées aux organo-chlorés aliphatiques. L'application de ces relations rend cependant compte d'une gamme de valeurs de K_{oc} relativement étendue.

Le Tableau 14 synthétise les valeurs minimales et maximales de K_{oc} rencontrées dans les quelques bases de données consultées (Yaws, 1999 ; fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS ; Annexe 1 de ce guide). A partir des valeurs de f_{oc} mesurées sur site, il est possible d'en déduire l'échelle de variation des coefficients K_d pour le site A. Les valeurs retenues se basent sur des valeurs moyennes des paramètres ($f_{oc} \approx 0,001$, moyenne pour K_{oc}). L'échelle de variation du K_d est importante (facteur compris entre 400 et 2000) et les valeurs retenues sensiblement différentes entre les composés chlorés.

L'étude de sensibilité du mécanisme d'adsorption est délicate s'il est associé à un autre mécanisme d'atténuation, en particulier la biodégradation (du fait du caractère séquentiel). En conséquence, l'influence de l'adsorption sera étudiée au moyen d'un traceur soumis uniquement aux mécanismes de convection et d'adsorption.

f_{oc}	Minimum	Maximum	
Alluvions sableuses	0,0002	0,0022	
Marnes	0,0047		
Log K_{oc}	Minimum	Maximum	
PCE	2,05	3,03	
TCE	1,70	2,63	
Cis-DCE	1,18	1,77	
CV	0,37	1,30	
K_d (l/kg)	Minimum	Maximum	Valeurs retenues
PCE	0,02	5	0,25
TCE	0,01	2	0,12
Cis-DCE	0,003	0,3	0,03
CV	0,0005	0,1	0,008

TABLEAU 14 - ECHELLE DE VARIATION DES COEFFICIENTS K_d SUR LE SITE A – MODÈLE RÉGIONAL

Le schéma numérique de résolution est de type TVD pour assurer une dispersion numérique réduite. La concentration initiale en traceur est de 100 (mg/l) dans une maille source de dimension 5m x 5m.

Afin de couvrir l'ensemble de l'échelle de variation du K_d pour les composés modélisés (PCE, TCE, cis-DCE et CV), les valeurs de K_d testées sont 0 (convection pure) - 0,0001 – 0,001 – 0,01 – 0,3 et 1.

Les résultats sont présentés sous la forme de graphiques d'évolution de la concentration simulée du traceur en fonction du temps en différents points d'observation (Figure 44).

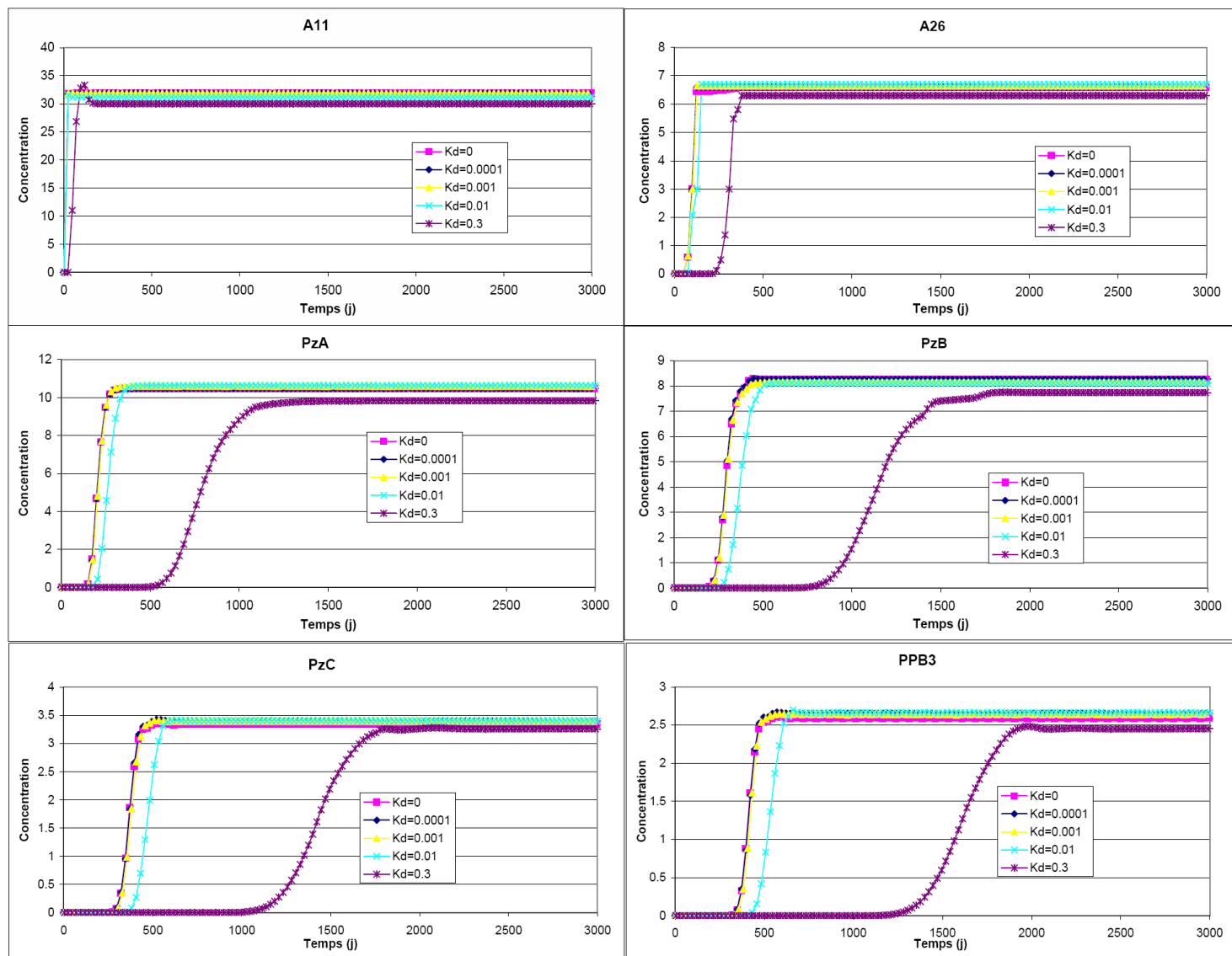


FIGURE 44 - INFLUENCE DE L'ADSORPTION – EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN TRACEUR DANS L'ESPACE ET LE TEMPS, MODÈLE RÉGIONAL

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- ◆ les résultats ne sont pas représentés pour $K_d = 1$ pour cause de divergence numérique du modèle (bilan de masse non satisfaisant) ;
- ◆ une absence d'influence de l'adsorption sur les concentrations calculées pour des faibles valeurs de K_d jusqu'à la valeur de 0,001 ;
- ◆ pour la valeur de K_d la plus élevée (0,3), un retard dans la migration du traceur est observé, qui augmente avec la distance entre le point source et le point d'observation. L'influence de l'adsorption se manifeste donc par une arrivée plus tardive du front de pollution sur un piézomètre, mais pas par un niveau de concentration plus faible en régime permanent. Les concentrations en régime permanent ne sont que légèrement plus faibles (entre 2 et 7 % vis-à-vis d'un $K_d = 0$) ;
- ◆ pour le piézomètre le plus en aval (PPB3), avec l'adsorption la plus élevée, la durée nécessaire pour atteindre le régime permanent est décalée d'environ 1500 j (# 4 ans) par rapport au modèle avec une adsorption nulle. Rappelons que sur le site A, la mise en place de la source de pollution date des années 1980.

Ces résultats confirment qu'en régime stationnaire (ce qui est le cas quelques années après la mise en place de la zone source), l'adsorption a une influence marginale sur les concentrations dans le panache de composés dissous.

C CALAGE DU MODÈLE

Le calage du modèle régional s'effectue en deux étapes :

- ◆ calage de l'écoulement, dont le but est de reproduire un état piézométrique observé, ici l'état de janvier 2005 ;
- ◆ calage du transport de masse, qui a pour but de reproduire les concentrations en organo-chlorés dissous mesurées dans le panache en janvier 2005.

Calage de l'écoulement

Les paramètres d'entrée du modèle qui font l'objet du calage de l'écoulement sont les suivants :

- ◆ le champ de conductivité hydraulique de l'aquifère sableux (dans le plan xy). Ces valeurs sont fondées sur les données mesurées (essais de pompage, rapports débit/rabatement) puis ajustées par calage. Les perméabilités introduites dans le modèle varient entre 1.10^{-5} et 6.10^{-4} m/s. Les valeurs maximales (2 à 6.10^{-4} m/s) sont situées dans une bande allant du site à la rivière dans sa partie Est. Les valeurs minimales ($\# 10^{-5}$ m/s) sont situées à proximité de la rivière dans sa partie Ouest (Figure 45),
- ◆ la porosité efficace ω : la valeur retenue est de 6 % (valeur issue de l'interprétation d'essais de pompage).

La comparaison des piézométries calculée (Figure 46) et mesurées en janvier 2005 montre un écart moyen de 12 cm. L'écart est inférieur à 10 cm sur la quasi-totalité des points situés sur les sites A et E jusqu'aux puits privés PPZ et PPK, et plus élevé sur les points les plus latéraux situés sur la ligne de piézomètres PzD – PzG. Le gradient hydraulique est bien restitué, de même que la direction des écoulements jusqu'à la ligne PzD – PzG. Compte tenu de l'absence de données, le domaine situé en aval de cette ligne n'a pu faire l'objet d'un calage précis.

Dans ces conditions, le calage du modèle d'écoulement est jugé satisfaisant.

Le logiciel VISUAL MODFLOW PRO v.4.1, utilisé avec le couple de codes MODFLOW-2000 pour l'écoulement et RT3D v.2.5 pour le transport de masse, ne fournit un **bilan de masse que pour l'écoulement et pas pour le transport de masse**. Il présente les débits d'eau entrant et sortant du domaine à travers les limites de l'aquifère : emmagasinement, potentiel imposé, échange avec les

rivières, recharge par la pluie et puits de pompage / infiltration. Il permet de s'assurer de l'absence de perte de masse d'eau au niveau global du domaine.

Les résultats sont présentés Tableau 15.

	Origine de l'eau	Entrée	Sortie
	Pluie utile	110	
	Nappe alluviale (limite amont)	297	
	Echange avec la rivière		407
	TOTAL	407	407

TABLEAU 15 – BILAN DES DÉBITS D'EAU (M³/J) – MODÈLE RÉGIONAL

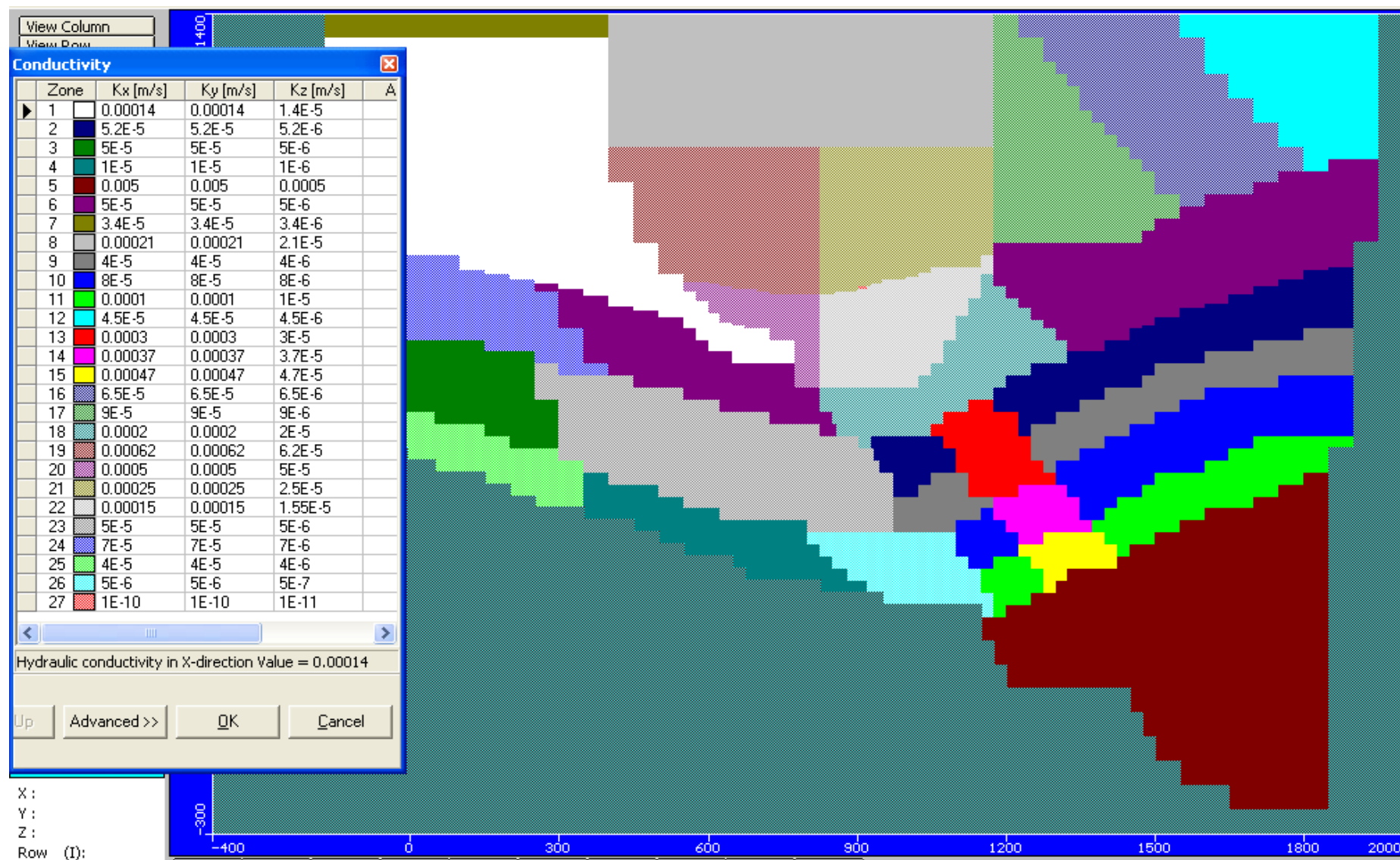
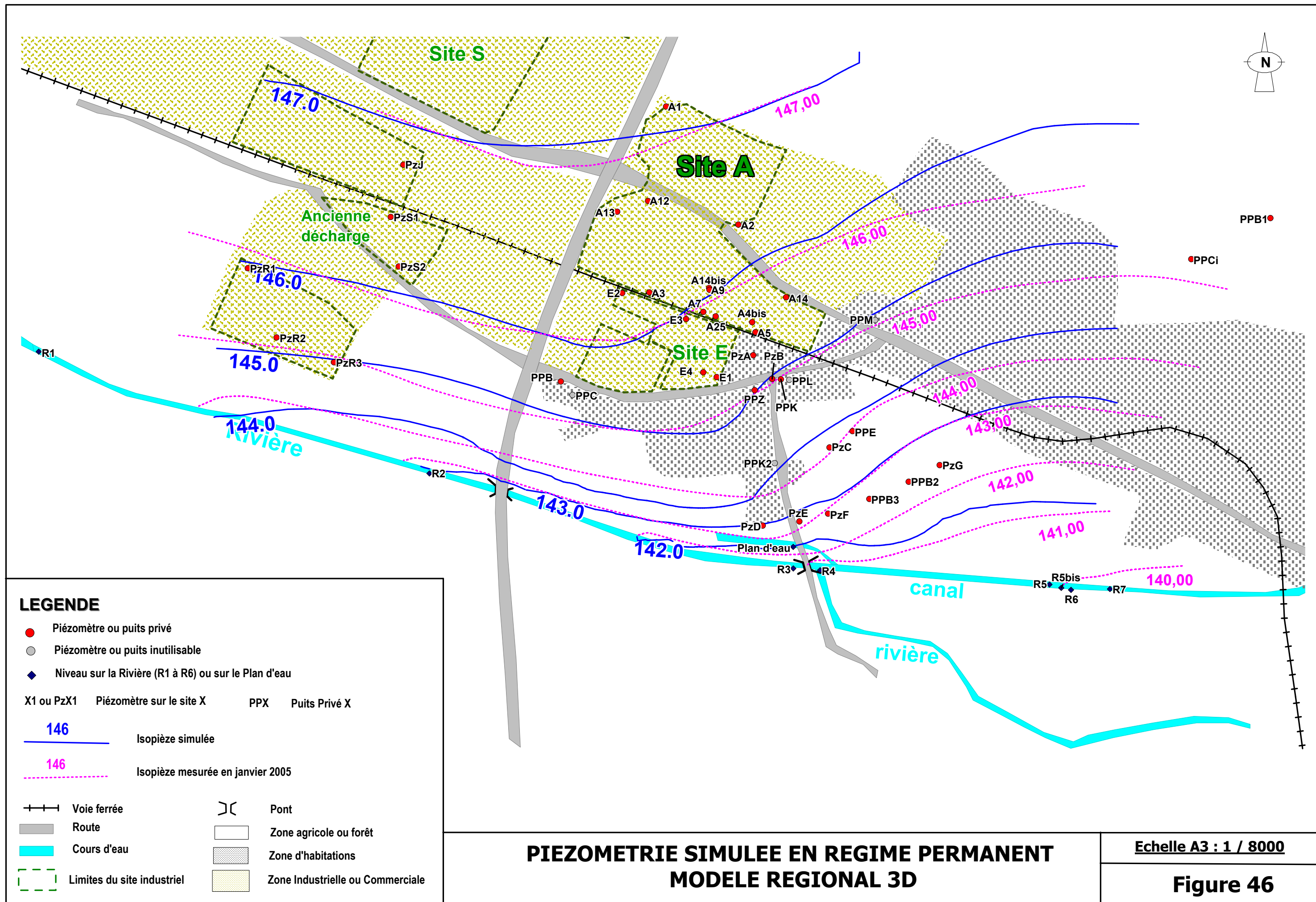


FIGURE 45 - CHAMP DES CONDUCTIVITÉS HYDRAULIQUES – MODÈLE RÉGIONAL



Calage du transport de masse

Le calage du transport se fait uniquement sur les paramètres liés à la biodégradation. Rappelons que l'étalement latéral du panache est simulé par un schéma numérique générant une diffusion numérique important.

Les paramètres de biodégradation à caler sont les constantes du 1^{er} ordre pour les différents composés simulés : PCE, TCE (constituants pères), cis-DCE, CV et éthène (métabolites). L'éthène est dénommé ETH par la suite. Deux zones redox successives sont modélisées :

- **une zone anaérobie** dont la limite aval est située entre la voie ferrée et le piézomètre PzA, avec modélisation de la déchloration réductrice séquentielle du PCE à l'éthène (le code permet la modélisation de la biodégradation de l'éthène, mais pas celle de l'éthane), avec **deux jeux de constantes de réaction** pour chacun des organo-chlorés : valeurs élevées à proximité des zones sources (environ 10 m en aval de chacune de ces zones sources) et valeurs plus faibles dans le reste de la zone anaérobie,
- **une zone aérobie**, jusqu'à la rivière, avec modélisation de l'oxydation du TCE, du cis-DCE, du CV et de l'ETH (le PCE n'est pas concerné par ce mécanisme réactionnel).

Pour chaque composé modélisé, trois constantes sont donc à déterminer : deux constantes en zone anaérobie, et une constante en zone aérobie.

Le calage de ces constantes s'effectue manuellement de manière séquentielle, dans le but de reproduire, en ordre de grandeur, les concentrations observées en janvier 2005 (temps $t = 7600$ j), en particulier la forte diminution des concentrations en PCE et TCE en limite aval de la zone source principale et les concentrations en DCE et CV observées en aval du panache.

Les constantes de biodégradation issues du calage sont présentées Tableau 16.

Composé	Zone anaérobie : $\lambda_{red} (an^{-1})$		Zone aérobie : $\lambda_{ox} (an^{-1})$
	Proche zone source	Loin de la zone source	
PCE	182	1,1	-
TCE	220	1,3	0,01
Cis-DCE	73	0,9	0,03
CV	35	2,9	2,9
ETH	25	7,3	0,4

TABLEAU 16 - CONSTANTES DE BIODÉGRADATION CALÉES POUR LE MODÈLE RÉGIONAL

Pour la zone anaérobie « éloignée » de la zone source et pour la zone aérobie, le Tableau 17 montre que ces constantes sont comprises dans la fourchette des valeurs issues de la littérature et du bilan de masse 2D du site A (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères »).

Concernant les valeurs de la littérature, seules celles déterminées à partir d'études sur site industriel ont été retenues. Dans la mesure du possible, la sélection a écarté celles qui n'étaient pas corrigées des autres mécanismes d'atténuation naturelle, ce qui réduit fortement la quantité de données exploitables. Mentionnons cependant que dans les études présentées dans la littérature, toutes les conditions d'acquisition des données et d'estimation des constantes du 1^{er} ordre (qui permettraient une analyse critique des valeurs) sont rarement présentées.

Composé	Zone anaérobie, en aval « lointain » de la zone source			Zone aérobie	
	Approche bilan de masse 2D sur le site A	Valeurs de la littérature	Valeurs issues de la modélisation	Valeurs de la littérature	Valeurs issues de la modélisation
PCE	0,97 à 14	0,69 à 3,0	1,1	-	-
TCE	0,43 à 5,0	0,39 à 6,7	1,3	0 à 0,02	0,01
Cis-DCE	0,16 à 2,1	0,39 à 1,9	0,9	0,15 à 1,98	0,03
CV	0,54 à 4,1	0,23 à 0,57	2,9	10,1	2,9
Ethène	1,1 à 8,5		7,3		0,4

TABLEAU 17 – SYNTHÈSE DES CONSTANTES DE BIODÉGRADATION DU 1^{ER} ORDRE (AN⁻¹) OBTENUES PAR L'APPROCHE BILAN DE MASSE 2D SUR LE SITE A ET DES VALEURS DE LA LITTÉRATURE, COMPARAISON AVEC LES VALEURS CALÉES DU MODÈLE RÉGIONAL

Les **résultats du calage** du transport de masse sont présentés sous deux formes différentes :

- cartographie des concentrations en PCE, TCE, DCE, CV et ETH au temps $t = 7600$ j ($t \# 2005$) (Figure 47 à Figure 51),
- tableau de comparaison des concentrations mesurées sur site (en janvier 2005) et des concentrations simulées dans le modèle régional sur certains points sélectionnés, situés à la fois dans l'axe du panache et en position latérale (Tableau 18).

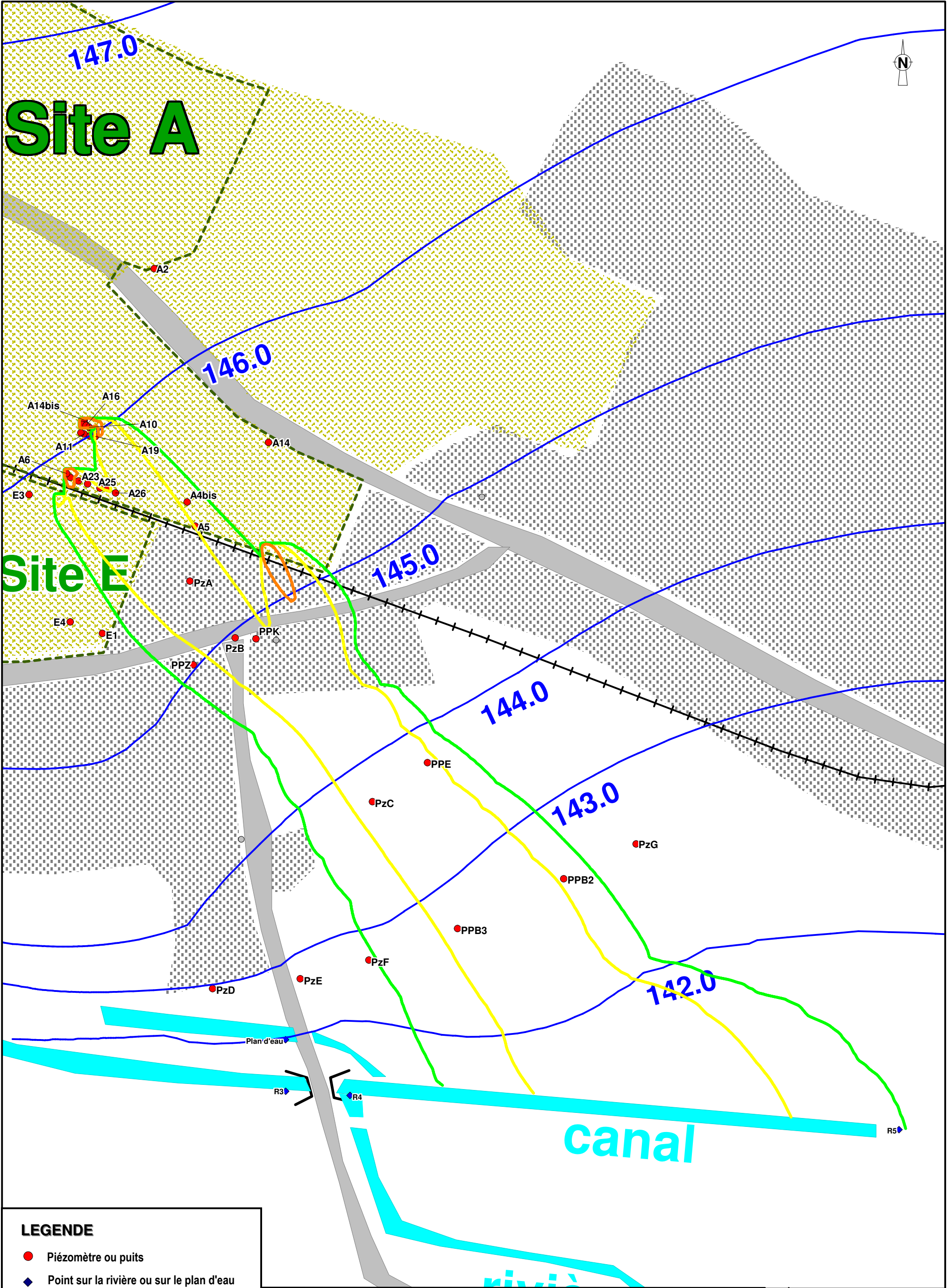
En µg/l	PCE		TCE		Cis-DCE		CV		ETH	
	Mesuré	Modélisé	Mesuré	Modélisé	Mesuré	Modélisé	Mesuré	Modélisé	Mesuré	Modélisé
Zone source (PCE+TCE) modélisée		9776		5335						
Zone source réelle (A9-A14bis-A16)	129-1660	imposée	353-221 53	imposée	1894-87 34	9442	57-332	8223	20-375	1247
Section A11-A18-A19-A22	0-540	87	0-150	136	460-220 00	882	150-32 00	1905	400-10 00	478
E3	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0
Section A25-A26	0-26	28	4-71	48	270-670 0	303	96-550	455	18-180	121
PzA	18	17	55	29	281	168	202	133	24	41
E1	0	0,05	10	0,08	90	0,2	0	0,2	28	0,04
E4	0	0	2	0	0	0	16	0	15	0
PPZ	0	4	0	8	0	29	0	11	0	5
PzB	16	17	23	27	74	144	47	72	41	33
PPK	3	14	4	24	100	142	69	72	49	34
PzC	114	21	313	21	990	78	3	19	0	16
PPE	0	14	0	8	11	7	0	2	0	1
PzD	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PzE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PzF	3	0,7	0	1	0	4	0	0,4	0	0,6
PPB3	17	19	99	20	112	65	12	11	0,4	12
PzG	0	0,003	0	0,001	123	0,001	14	0,0001	0,5	0

TABLEAU 18 - COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESURÉES ET SIMULÉES EN 2005 – MODÈLE RÉGIONAL

L'ensemble de ces résultats montre que le calage restitue, en ordre de grandeur, les concentrations mesurées en janvier 2005, en particulier la forte diminution des concentrations en PCE et TCE en limite aval de la zone source principale et les concentrations en DCE et CV observées à l'aval du panache, sur PPB3 en particulier.

Il permet également de reproduire, au niveau de la ligne de piézomètres PzD – PzG, une largeur de panache cohérente avec les observations, même si les concentrations mesurées en Cis-DCE et CV sur le point PzG n'ont pu être reproduites.

Ce calage est donc jugé acceptable, en particulier du fait de la forte hétérogénéité des concentrations mesurées sur le site dans une même zone. Les conditions du calage (constantes de biodégradation du 1^{er} ordre) sont donc utilisées pour réaliser les simulations prévisionnelles sur une durée supplémentaire de 30 ans (durée totale de 18000 j à partir de la mise en place de la zone source). Les résultats de ces simulations sont présentés en Phase 5.2.4.



LEGENDE

Piézomètre ou puits

Point sur la rivière ou sur le plan d'eau

142.06

Isopièzes simulées

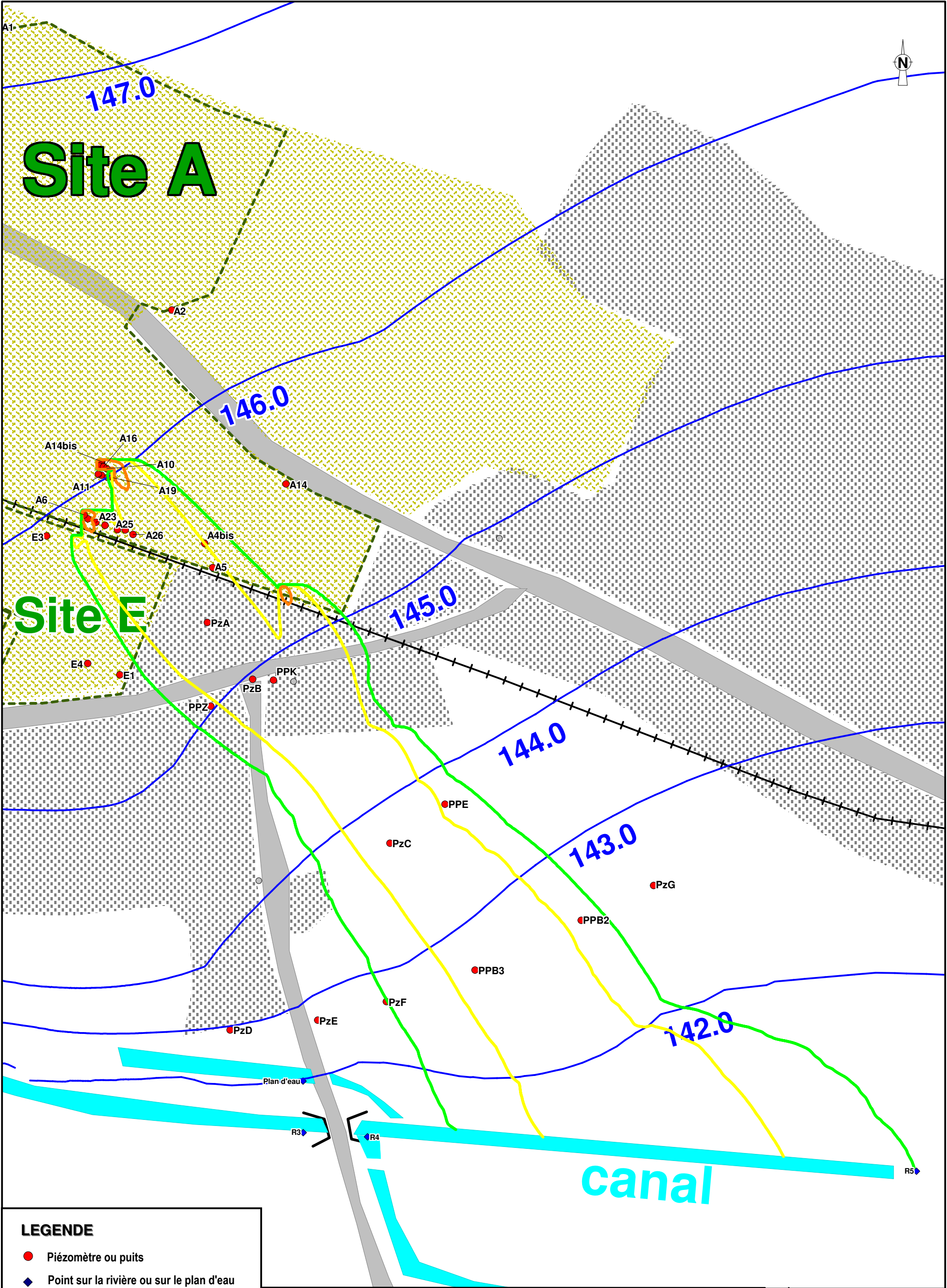
100

10

1

Isoconcentrations représentées (µg/l)

Panache en PCE modélisé à t=7600 j (#2005)
Modèle Régional



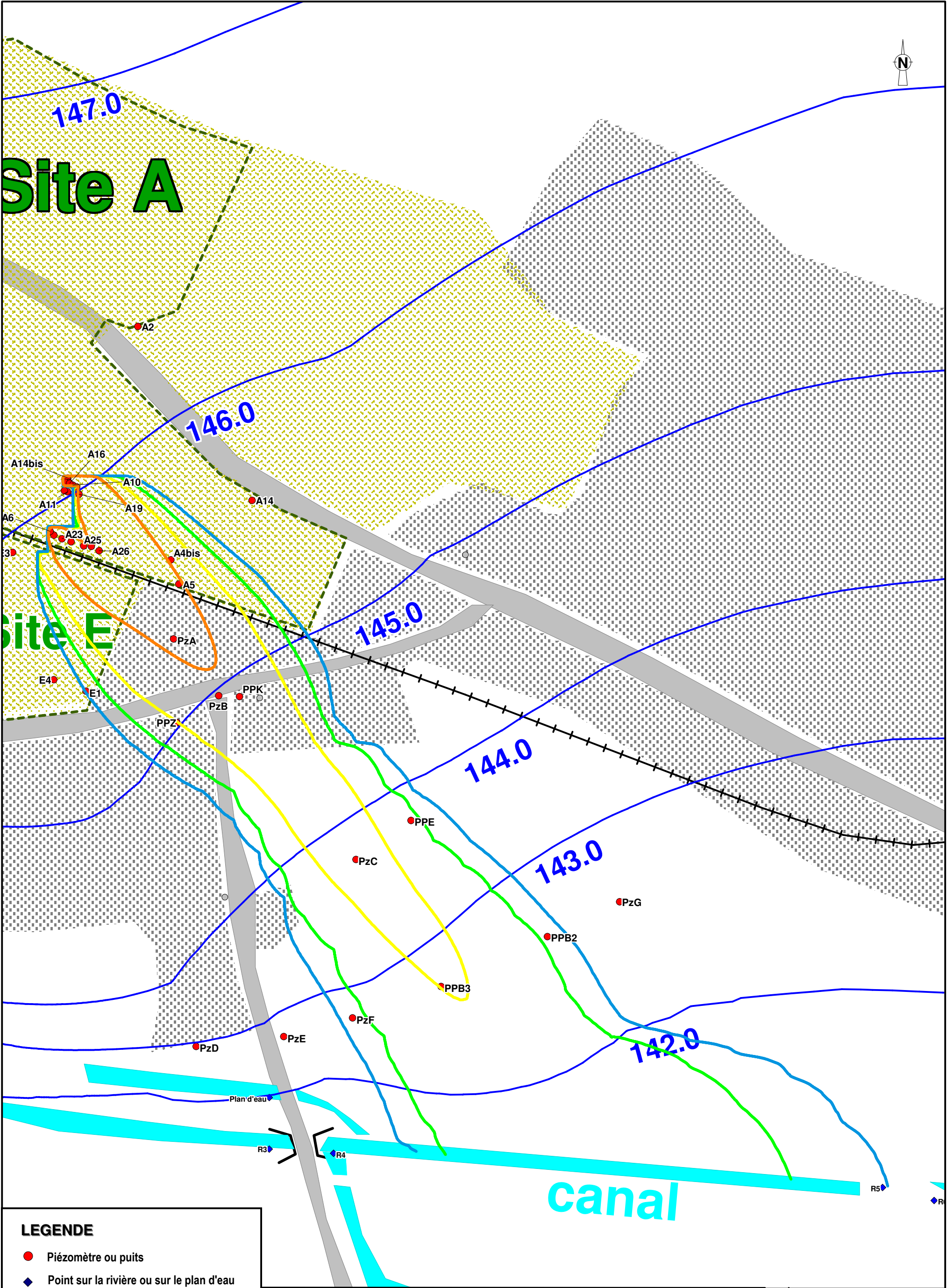
LEGENDE

- Piézomètre ou puits
- ◆ Point sur la rivière ou sur le plan d'eau
- 142.06 Isopièzes simulées
- 100 Isoconcentrations représentées (µg/l)
- 10
- 1

Panache en TCE modélisé à t=7600 j (#2005)
Modèle Régional

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 48



LEGENDE

- Piézomètre ou puits
- ◆ Point sur la rivière ou sur le plan d'eau
- 142.06 Isopièzes simulées
- 100 Isoconcentrations représentées ($\mu\text{g/l}$)
- 10
- 1
- 0,1

Panache en CV modélisé à t=7600 j (#2005)
Modèle Régional

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 50

Phase 5.2.4 simulations prévisionnelles

Les conditions du calage ont été utilisées pour réaliser les simulations prévisionnelles, sur une durée supplémentaire de 30 ans vis-à-vis de la situation de calage ($t=7600$ j, # 2005).

Les résultats sont présentés sous deux formes différentes :

- des cartographies de concentration en PCE, TCE, DCE, CV et ETH au bout de 30 ans (Figure 54 à Figure 58),
- l'évolution temporelle des concentrations en CV sur les cibles PPK et PPB3, et au niveau des sections A25-A26 et A11-A18-A19-A22 (Figure 52).

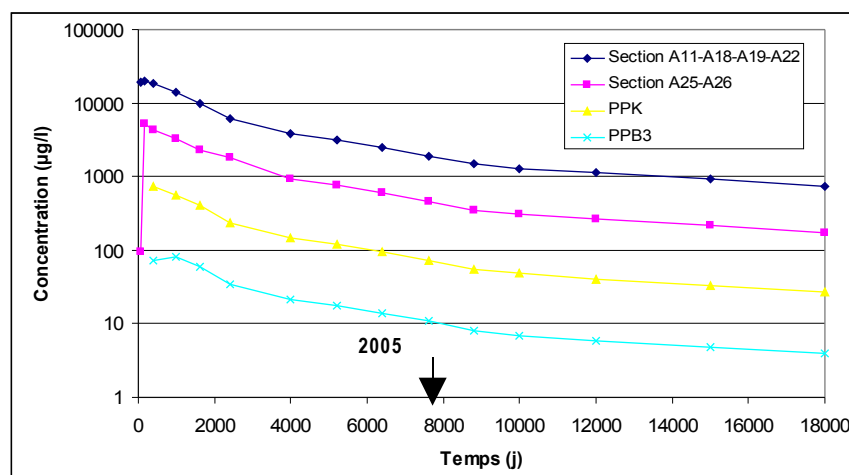


FIGURE 52 - EVOLUTION TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN CV – MODÈLE RÉGIONAL

Ces résultats montrent une diminution sensible des concentrations dans les 30 ans à venir. Cette diminution est due à la prise en compte de l'épuisement progressif de la zone source sous l'effet de la dissolution (modélisée ici par une chronique de concentration issue du modèle local multiphasique). Sur une période de 30 ans (entre $t=7600$ j et $t=18000$ j), la concentration en CV sur chacun des points d'observation diminue de 67% environ. Notons que cette diminution n'est cependant pas suffisamment rapide pour que dans 30 ans la qualité d'eau satisfasse aux critères de potabilité sur les puits privés PPK et PPB3 (Figure 52).

Pour estimer l'évolution à terme des concentrations dans le panache, la prise en compte du mécanisme de dissolution est donc fondamentale. A défaut, une fois le panache stationnaire, les concentrations demeurent constantes comme le montre la Figure 53.

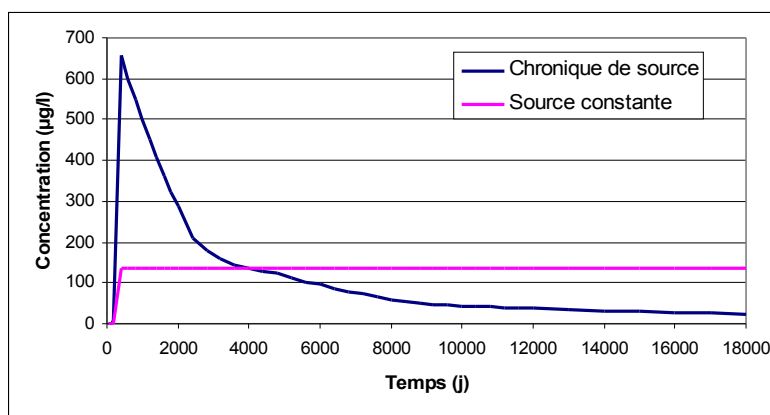
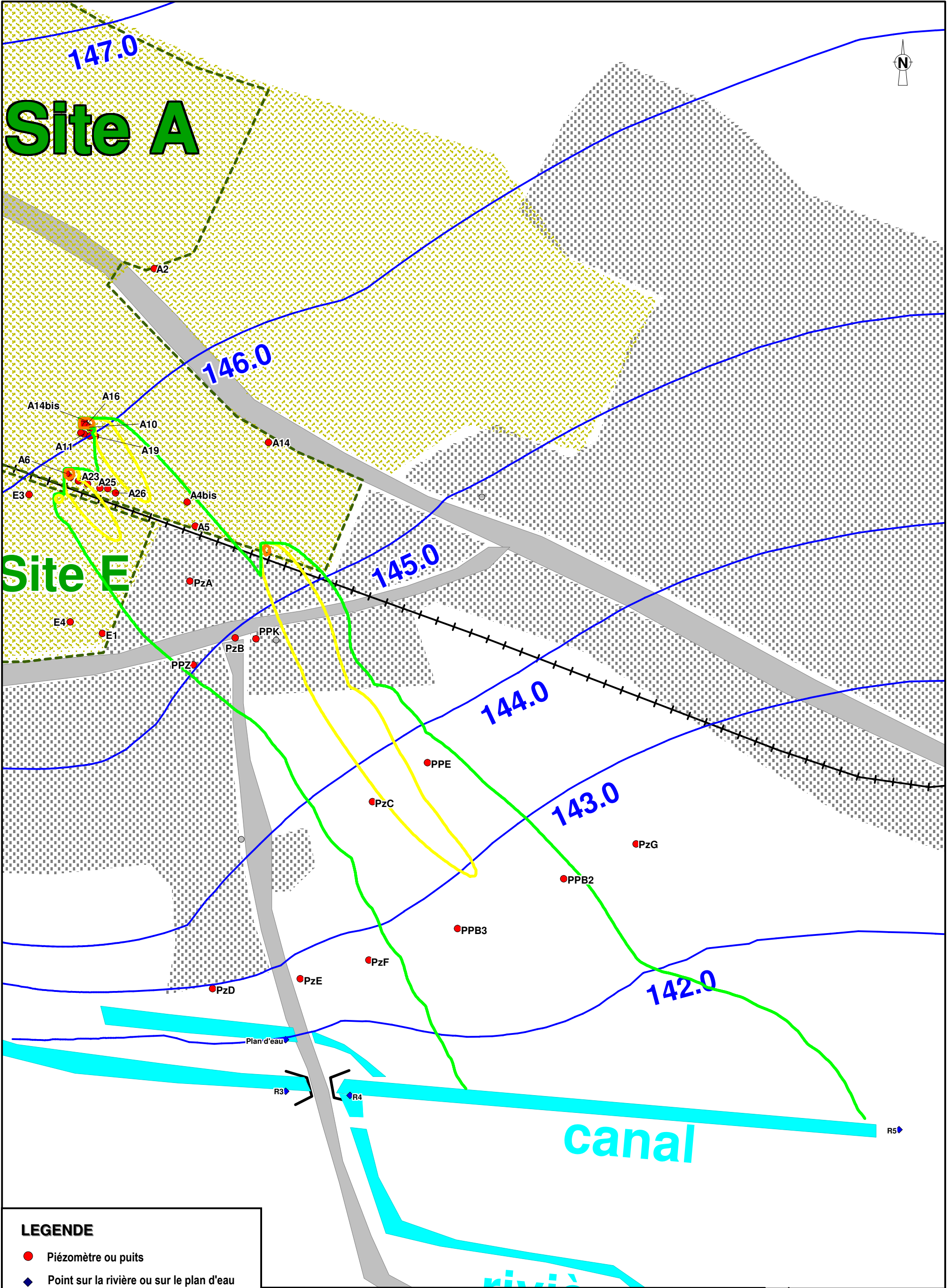


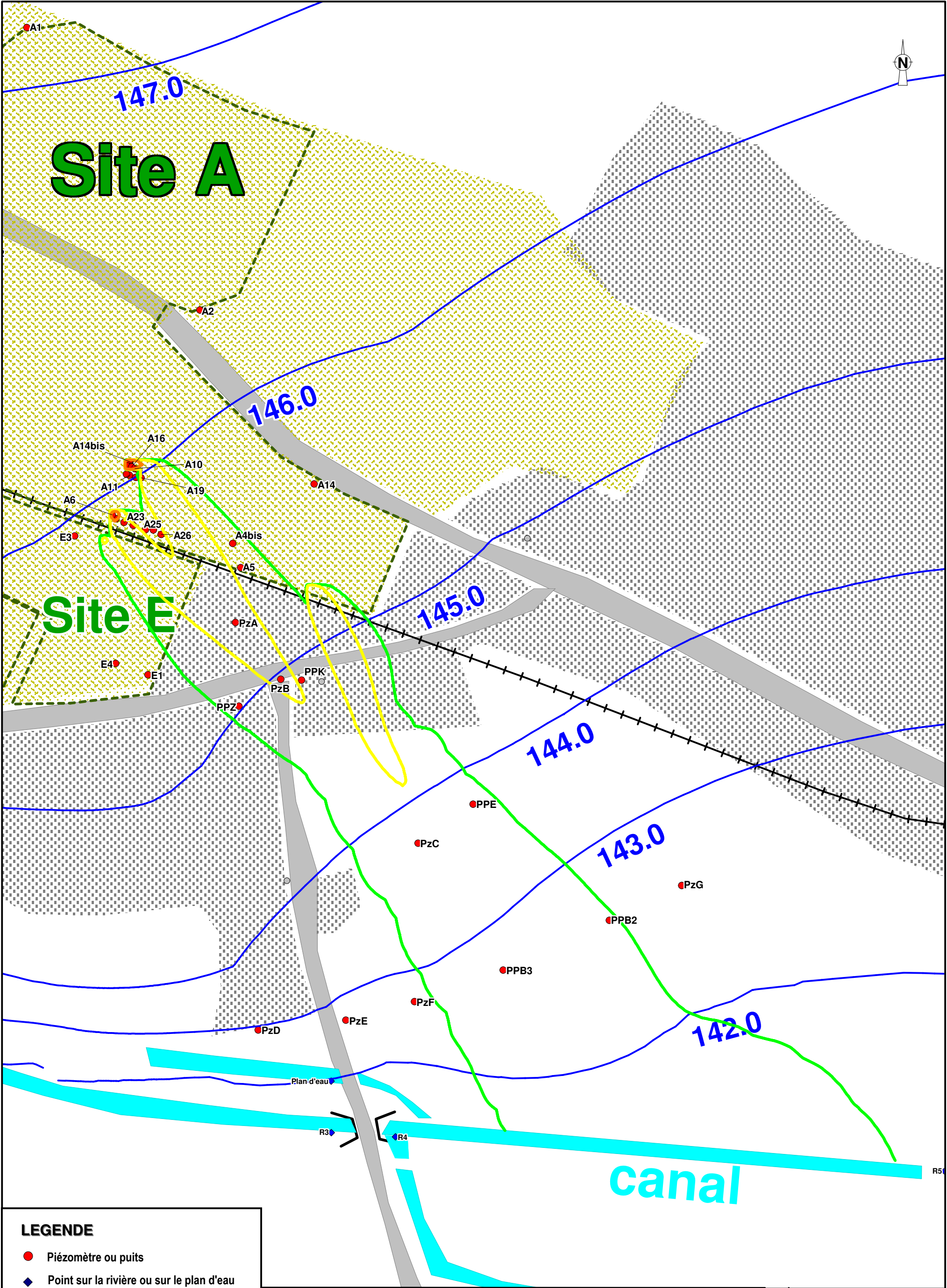
FIGURE 53 - EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'UN COMPOSÉ DISSOUS DANS LE PANACHE, AVEC UN MODÈLE SOURCE CONSTANTE ET UN MODÈLE SIMULANT INTÉGRANT LA DISSOLUTION DE LA PHASE ORGANIQUE



Panache en PCE modélisé à t=18 000 j (#2035)
Modèle Régional

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 54



LEGENDE

- Piézomètre ou puits
- ◆ Point sur la rivière ou sur le plan d'eau

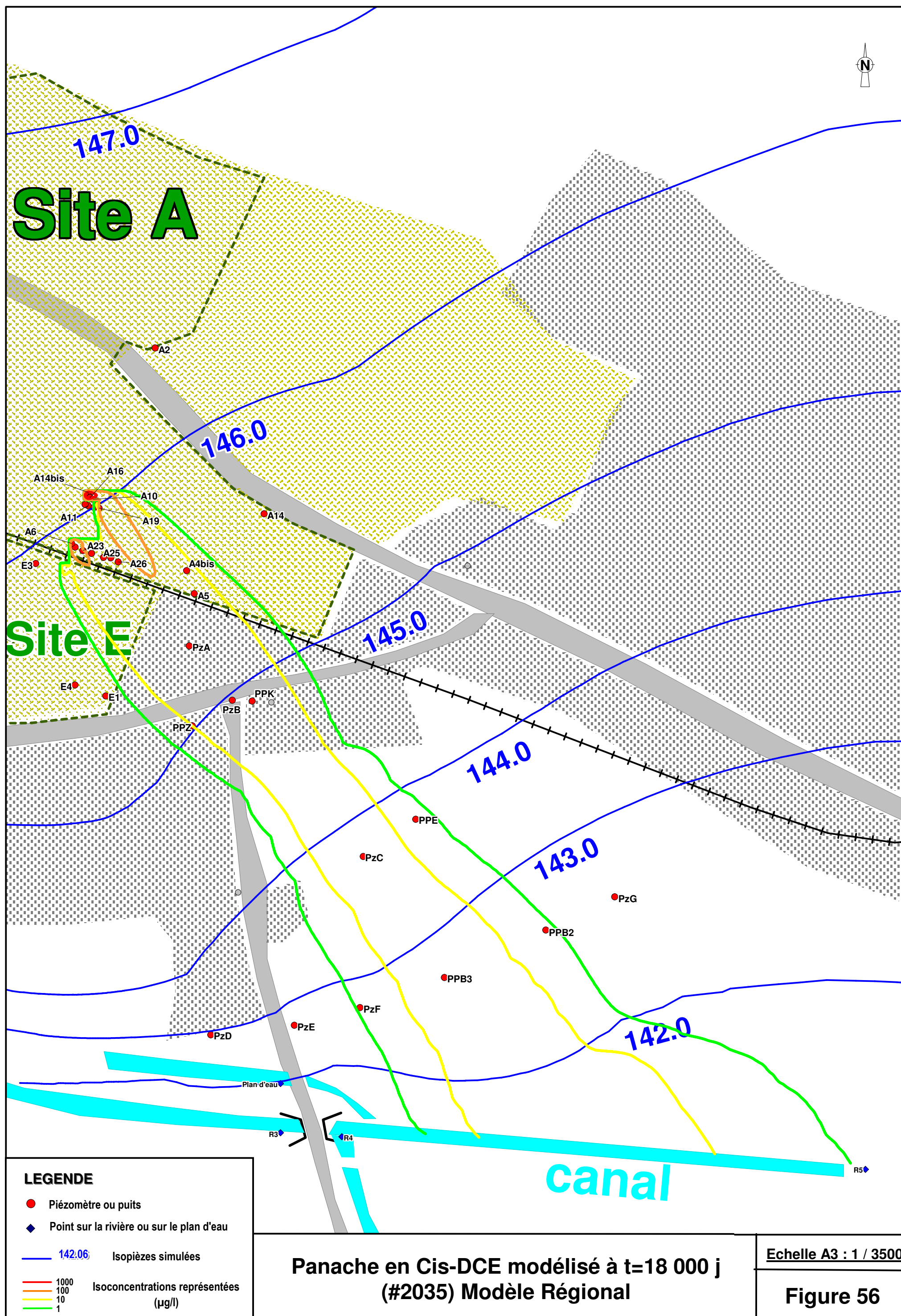
142.06 Isopièzes simulées

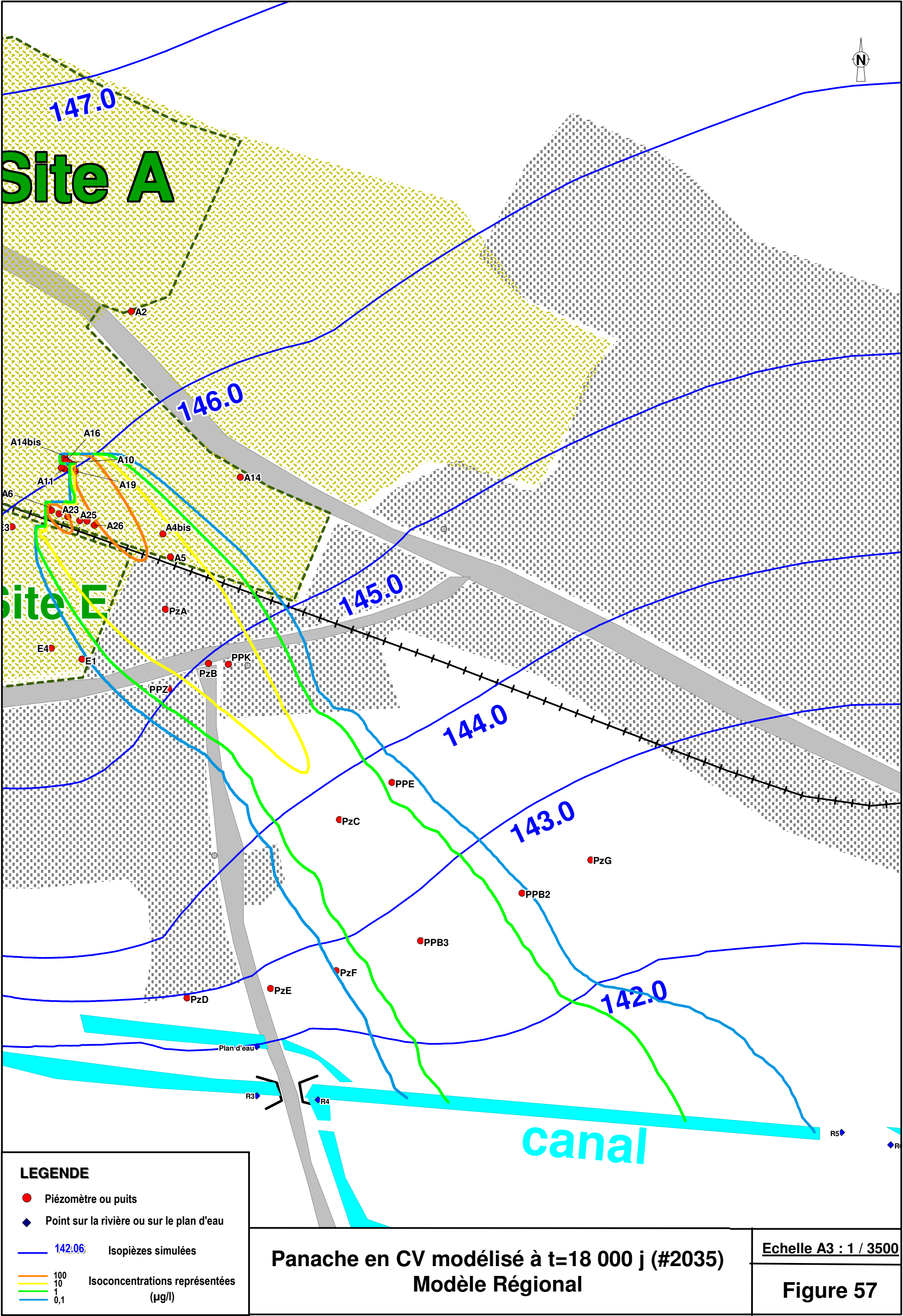
100 Isoconcentrations représentées (µg/l)
10
1

Panache en TCE modélisé à t=18 000 j (#2035)
Modèle Régional

Echelle A3 : 1 / 3500

Figure 55





PHASE 5.3 CONCLUSIONS DE L'ÉTAPE 5

L'objectif de ces travaux de modélisation était de restituer les concentrations en composés organo-chlorés mesurées en 2005 dans le panache issu du site A, puis de simuler leur évolution à terme. A cette fin, deux modèles numériques ont été successivement mis en oeuvre :

- ▲ **un modèle local, multiphasique, au niveau de la zone source principale de pollution, qui a permis de construire la chronique d'évolution de la zone source au cours du temps** (concentrations en PCE et TCE dans l'eau). Les mécanismes modélisés sont la convection, la dissolution et la dispersion,
- ▲ **un modèle régional, monophasique eau, sur un domaine de 3 km², qui a permis de restituer, en ordre de grandeur, les concentrations en organo-chlorés mesurées dans la nappe en 2005.** Les mécanismes modélisés sont la convection, la dispersion et la biodégradation (2 zones redox).

Le calage du modèle régional a permis d'estimer des constantes de biodégradation qui peuvent être exploitées dans le cadre de bilans de masse.

La prévision des concentrations à moyen ou long terme a montré la nécessité de prendre en compte le mécanisme de dissolution, qui devient le principal paramètre du modèle déterminant le niveau de concentrations dans le panache. Ainsi, il est possible, par exemple, de simuler la durée nécessaire pour que les concentrations dans la nappe atteignent les objectifs de qualité définis sur une cible, ce qui peut constituer un critère fort de choix entre différentes solutions de dépollution, en particulier l'Atténuation Naturelle sous Surveillance vis-à-vis de techniques dites « actives ».

Bibliographie

Ball W.P., Roberts P.V., 1991a. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. I. Equilibrium. Environ. Sci. Technol. 25 (71), 1223-1236.

Ball W.P., Roberts P.V., 1991b. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. II. Intraparticle diffusion. Environ. Sci. Technol. 25 (7), 1237-1249.

Gerstl Z., 1990. Estimation of organic chemical sorption by soils. J. Contaminant Hydrology, 6, 357-375.

INERIS. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. www.ineris.fr

Pope G.A., Sepehrnoori K., Sharma M.M., McKinney D.C., Speitel G.E., Jackson R.E., 1999. Three dimensional NAPL fate and transport model, EPA/600/R-99/011, 145 p.

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

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

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

ANNEXE IV

TECHNIQUES DE RÉOLUTION NUMÉRIQUE

Les méthodes des « différences finies » et des « éléments finis » ainsi que les deux techniques de linéarisation les plus souvent employées (méthodes de Picard et de Newton-Raphson) sont présentées dans cette annexe.

Méthode des différences finies

A titre d'exemple, la méthode des différences finies est appliquée pour résoudre l'équation de convection-dispersion monophasique classique sur un domaine 1D :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (45)$$

C concentration [ML⁻³]
 D coefficient de dispersion [L²T⁻¹]
 U vitesse interstitielle [LT⁻¹]

La méthode des différences finies consiste à remplacer des dérivées par des différences. Pour une fonction quelconque $f(x)$, en utilisant un développement en série de Taylor, il est possible d'écrire :

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots \quad (46)$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \dots \quad (47)$$

La **dérivée d'ordre 1** de la fonction $f(x)$ peut être approchée de différentes manières :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (48)$$

qui est une approximation en différence amont obtenue à partir de l'équation (47).

Dans ce cas, l'erreur de troncature, définie par $O(\Delta x) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x) \Delta x + \dots$, est d'ordre 1.

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x} \quad (49)$$

qui est une approximation en différence aval obtenue à partir de l'équation (47). Ces deux approximations négligent les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 dans le développement en série de Taylor.

Une meilleure approximation est donnée en retranchant l'équation (47) de l'équation (46):

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (50)$$

Cette approximation en différence centrée néglige les termes d'ordre supérieur ou égal à 3.

Les dérivées d'ordre 2 sont obtenues en additionnant les équations (46) et (47), soit

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \approx \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} \quad (51)$$

Dans ce cas, ce sont les termes d'ordre supérieur ou égal à 4 qui sont négligés.

Pour la résolution de l'équation (45) où les conditions aux limites sont les suivantes : $C = C_0$ en $x=0$ (« condition aux limites de type Dirichlet ») et $\frac{\partial C}{\partial x} = cte$ en $x = L$, les conditions initiales sont $C(x,0)$ connues pour tout x .

En utilisant les relations (50) et (51) et un schéma implicite en temps, on obtient :

$$C_{i-1}^n \left(-\frac{D}{\Delta x^2} - \frac{U}{2\Delta x} \right) + C_i^n \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{2D}{\Delta x^2} \right) + C_{i+1}^n \left(-\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{U}{2\Delta x} \right) = C_i^{n-1} \frac{1}{\Delta t} \quad (52)$$

C_i^n concentration dans la maille i au temps t^n [ML⁻³]

Pour la première maille, l'équation est modifiée de la manière suivante afin de tenir compte de la condition aux limites de type Dirichlet :

$$C_1^n \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{2D}{\Delta x^2} \right) + C_2^n \left(-\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{U}{2\Delta x} \right) = C_1^{n-1} \frac{1}{\Delta t} + C_0^n \left(\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{U}{2\Delta x} \right) \quad (53)$$

De même, pour la dernière maille (maille N), le terme de dispersion est nul, $\partial C / \partial x$ étant constant. La dérivée d'ordre 1 est exprimée par une différence aval (équation (49)), soit :

$$C_{N-1}^n \left(-\frac{U}{\Delta x} \right) + C_N^n \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{U}{\Delta x} \right) = C_N^{n-1} \frac{1}{\Delta t} \quad (54)$$

L'écriture matricielle des équations (52) à (54) conduit à :

$$\begin{bmatrix} a & b & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & c & a & b \\ & & & c & a & b \\ & & & & c & a & b \\ & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & c' & a' \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} C_1^n \\ \cdot \\ C_{i-1}^n \\ C_i^n \\ C_{i+1}^n \\ \cdot \\ C_N^n \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ f_i \\ \cdot \\ \cdot \\ f_N \end{Bmatrix} \quad (55)$$

avec

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\Delta t} + \frac{2D}{\Delta x^2} \\ b &= -\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{U}{2\Delta x} \\ c &= -\frac{D}{\Delta x^2} - \frac{U}{2\Delta x} \\ a' &= -\frac{1}{\Delta t} + \frac{U}{\Delta x} \\ c' &= -\frac{U}{\Delta x} \end{aligned} \quad (56)$$

et

$$f_1 = C_1^{n-1} \frac{1}{\Delta t} + C_O^n \left(\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{U}{2\Delta x} \right)$$

$$f_i = C_i^{n-1} \frac{1}{\Delta t}, i = 2, \dots, N \quad (57)$$

Le système d'équations (55) est ensuite résolu pas de temps après pas de temps. Compte tenu de la taille de la matrice, il ne faut surtout pas chercher à inverser la matrice. Il faut préférer des méthodes de résolution itérative.

Méthode des éléments finis

L'approximation nodale d'une fonction sur le domaine Ω est décrite avant d'introduire la notion d'approximation nodale par sous domaines ou éléments Ω_e dite approximation par éléments finis.

Un modèle mathématique fait intervenir des variables (comme la charge piézométrique $h(x)$ dans le cas de la détermination de la piézométrie d'une nappe d'eau souterraine) dites fonctions exactes. Celles-ci sont représentées par des fonctions approchées (noté $\hat{h}(x)$ pour la charge piézométrique). L'objectif est évidemment d'approcher suffisamment près la fonction exacte. En d'autres termes, la différence $h(x) - \hat{h}(x)$ doit être assez petite pour l'objectif visé. Une fonction approchée de $h(x)$ est construite en écrivant $\hat{h}(x)$ sous la forme :

$$\hat{h}(x) = \sum_{i=1}^N \omega_i(x) \cdot h_i \quad (58)$$

$\omega_i(x)$ fonctions d'interpolation

h_i valeurs (inconnues) de la fonction h aux nœuds du maillage

Cette relation constitue donc une approximation nodale de h . Comme $h_i = h(x_i)$, où x_i sont les coordonnées des nœuds du maillage, les fonctions ω_i vérifient :

$$\omega_i(x_j) = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (59)$$

En considérant l'équation différentielle générale où L est un opérateur différentiel :

$$L(h(x)) = 0 \quad (60)$$

et en introduisant la solution approchée $\hat{h}(x)$ dans l'équation précédente, l'équation différentielle n'est plus satisfaite exactement :

$$L(\hat{h}(x)) = \varepsilon(x) \quad (61)$$

ε résidu ou erreur due à la solution approchée utilisée

Sur l'ensemble du domaine, la fonction doit être la plus proche possible de la solution exacte. Dans la méthode des résidus pondérés, la moyenne pondérée du résidu est contrainte à être égale à 0 soit :

$$\int_{\Omega} \varepsilon P d\Omega = 0 \quad (62)$$

P fonction de pondération

Pour évaluer cette intégrale, il faut choisir la forme mathématique de la fonction approchée $\hat{h}$ et de la fonction de pondération P .

Dans la méthode des éléments finis, la fonction approchée est définie « par morceau » ou plus exactement par élément Ω_e (la réunion des éléments Ω_e constituant le domaine Ω). La restriction de la fonction $\hat{h}(x)$ sur chaque élément Ω_e du domaine, notée $\hat{h}_e(x)$ est donnée par :

$$\hat{h}_e(x) = \sum_{i=1}^n \omega_i^e(x) \cdot h_i \quad (63)$$

ω^e fonction d'interpolation sur l'élément Ω_e (une fonction d'interpolation par nœud du maillage)
 n nombre de nœuds de l'élément Ω_e

En considérant le domaine Ω monodimensionnel discrétisé en 4 éléments (à 2 nœuds), les fonctions d'interpolation linéaire $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ et ω_5 sont présentées Figure 59.

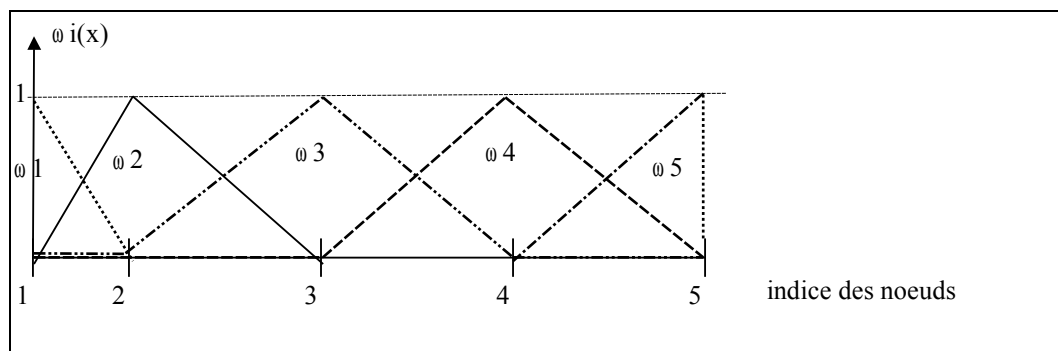


FIGURE 59 - REPRÉSENTATION DES FONCTIONS D'INTERPOLATIONS $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ ET ω_5 DANS LE CAS MONODIMENSIONNEL POUR DES ÉLÉMENTS À 2 NŒUDS

$\hat{h}_e(x)$ peut encore s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\hat{h}_e(x) = \begin{bmatrix} \omega_i^e(x) & \omega_j^e(x) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_i \\ h_j \end{bmatrix} \text{ ou encore sous-forme condensée } \hat{h}_e(x) = \begin{bmatrix} \omega^e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \end{bmatrix}.$$

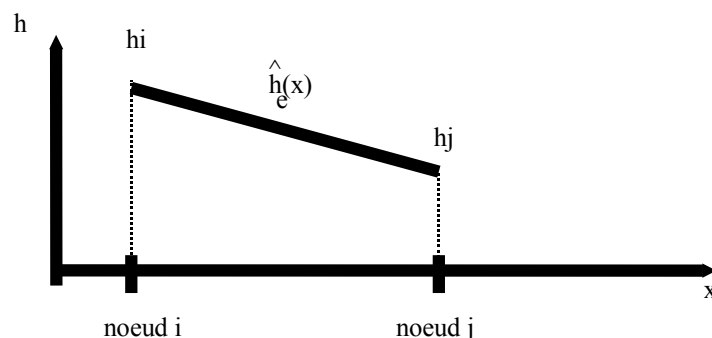


FIGURE 60 - REPRÉSENTATION DE $\hat{H}_E(X)$

D'autres types de fonctions d'interpolation peuvent être utilisés dans des approches mono, bi et tridimensionnelles. Dans tous les cas, la méthode des résidus pondérés consiste à déterminer les h_i (dans le cas d'éléments linéaires, h_i est la valeur de la fonction aux nœuds du maillage, ce qui donne n valeurs inconnues si n est le nombre de nœuds du maillage) et cette détermination se fait en résolvant le système suivant :

$$\int_{\Omega} \varepsilon P_k d\Omega = 0, \text{ pour } k=1 \text{ à } n \quad (64)$$

Cette relation constitue un système de n équations qui permet de déterminer les n inconnues h_i . Tout est maintenant dans le choix judicieux des fonctions de pondération. Différents choix sont possibles selon la méthode de pondération utilisée. Dans la méthode des sous-domaines, la fonction de pondération P est égale à 1 sur une petite partie du domaine entourant un nœud (sous-domaine) et 0 partout ailleurs. La méthode de collocation est un cas particulier de la méthode des sous-domaines. Dans ce cas, les sous-domaines se restreignent aux nœuds de la discrétisation autrement dit $P_k(x) = \delta(x - x_k)$ où $\delta(x - x_k)$ est la fonction de Dirac.

La méthode la plus couramment utilisée est la méthode de Galerkin. Elle consiste à choisir la fonction d'interpolation comme fonction de pondération (n fonctions de pondérations fournissent un système de n équations à n inconnues). C'est ce choix qui est l'origine de la méthode des éléments finis.

Linéarisation des équations aux dérivées partielles par la méthode de Picard

La méthode de Picard est la méthode de linéarisation la plus souvent employée. C'est une méthode assez intuitive et très simple à utiliser. Le système d'équation linéarisé s'écrit :

$$\mathbf{A}^{n+1,k} \mathbf{X}^{n+1,k+1} = \mathbf{F} \quad (65)$$

k compteur des itérations
 $n+1$ pas de temps

Le processus de linéarisation est un processus itératif construit de la façon suivante :

1. $\mathbf{X}^{n+1,0} = \mathbf{X}^n$, un vecteur initial avec $\mathbf{X}^n$ le vecteur d'inconnues au pas de temps n ,
2. pour $k = 0, 1, 2, 3, \dots$
 - construction et résolution du système d'équations et ensuite,
 - test de convergence : $\max \left(\left| X_i^{n+1,k+1} - X_i^{n+1,k} \right| \right) < \varepsilon_a + \varepsilon_r \left| X_i^{n+1,k+1} \right|$ avec $i = 1, \dots, N$ où N représente le nombre de mailles ou de nœuds, ε_a est un critère absolu et ε_r un critère relatif,
3. si le critère n'est pas vérifié alors $k = k+1$ et retour à l'étape 2, sinon $\mathbf{X}^{n+1,k+1}$ est la solution approchée de l'équation au pas de temps $n+1$.

La linéarisation par une méthode de Picard est simple à mettre en œuvre et relativement robuste. Néanmoins, elle ne converge que linéairement ce qui lui confère deux handicaps : un temps de calcul qui peut être très long et des difficultés de convergence près de la solution.

Linéarisation des équations aux dérivées partielles par la méthode de Newton-Raphson

Pour la méthode de Newton-Raphson, il est défini un résidu par l'équation :

$$\mathbf{R}^k = \mathbf{A}^{n+1,k} \mathbf{X}^{n+1,k} - \mathbf{F} \quad (66)$$

Ce résidu est non nul car $\mathbf{X}^{n+1,k}$ est solution de :

$$\mathbf{A}^{n+1,k-1} \mathbf{X}^{n+1,k} = \mathbf{F} \quad (67)$$

Pour la méthode de Newton-Raphson, la variation de $\mathbf{X}$ d'une itération à une autre

$$\Delta \mathbf{X}^{n+1,k} = \mathbf{X}^{n+1,k+1} - \mathbf{X}^{n+1,k} \quad (68)$$

est calculée en écrivant un développement de Taylor du vecteur résidu $\mathbf{R}^k$. Après convergence, ce résidu doit être nul. En négligeant les termes de degré supérieur ou égal à deux, le développement s'écrit :

$$\mathbf{R}^{k+1}(\mathbf{X}^{n+1,k} + \Delta \mathbf{X}^{n+1,k}) \approx \mathbf{R}^k(\mathbf{X}^{n+1,k}) + \Delta \mathbf{X}^{n+1,k} \frac{\partial \mathbf{R}^k}{\partial \mathbf{X}^{n+1,k}} = 0 \quad (69)$$

soit

$$\frac{\partial \mathbf{R}^k}{\partial \mathbf{h}^{n+1,k}} \Delta \mathbf{X}^{n+1,k} = -\mathbf{R}^k \quad (70)$$

En exprimant le résidu par l'équation (66), l'équation (70) devient :

$$\left[\mathbf{A}^{n+1,k} + \frac{\partial \mathbf{A}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{X}^{n+1,k}} \mathbf{X}^{n+1,k} - \frac{\partial \mathbf{F}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{X}^{n+1,k}} \right] \Delta \mathbf{X}^{n+1,k} = \mathbf{F} - \mathbf{A}^{n+1,k} \mathbf{X}^{n+1,k} \quad (71)$$

La difficulté majeure de la méthode de Newton-Raphson réside dans le calcul du jacobien du système définit par :

$$\mathbf{A}^{n+1,k} + \frac{\partial \mathbf{A}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{h}^{n+1,k}} \mathbf{h}^{n+1,k} - \frac{\partial \mathbf{F}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{h}^{n+1,k}}$$

et plus particulièrement dans la construction des matrices dérivées $\left[\frac{\partial \mathbf{A}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{h}^{n+1,k}} \mathbf{h}^{n+1,k} \right]$ et $\left[\frac{\partial \mathbf{F}^{n+1,k}}{\partial \mathbf{h}^{n+1,k}} \right]$.

Ces matrices dérivées peuvent être calculées par différences finies ou de manière analytique. L'approche analytique est préférable car elle permet un calcul exact de la dérivée et un gain de temps de calcul.

Le processus itératif utilisé est identique à celui utilisé dans le cas de la méthode de Picard. La méthode de Newton-Raphson, qui nécessite le calcul de plusieurs dérivées de matrices, a l'avantage de converger de façon quadratique, c'est à dire plus rapidement près de la solution (Lehmann, 1996 ; Paniconi et Putti, 1994). Quelle que soit la technique de linéarisation retenue, l'algorithme ne converge pas toujours, notamment quand il y a une forte variation des variables primaires (par exemple la saturation en eau ou en phase organique). La manière la plus simple d'aboutir à la convergence est de diminuer le pas de temps et de réduire ainsi la variation des inconnues.

Le pas de temps Δt^{n+1} est souvent calculé de façon automatique en fonction des itérations nécessaires à la convergence et du pas de temps précédent :

$$\Delta t^{n+1} = \begin{cases} (1 + \varepsilon) \Delta t^n & \text{pour } k < n_1 \\ \Delta t^n & \text{pour } n_1 < k \leq n_2 \\ (1 - \varepsilon) \Delta t^n & \text{pour } k > n_2 \end{cases} \quad (72)$$

$$0 < \varepsilon < 1$$

n_1, n_2 nombre d'itérations

Ces coefficients sont ajustés en fonction du type de simulation effectué. Cette méthode de sélection automatique de pas de temps est très largement utilisée pour son efficacité et sa simplicité. Des pas de temps minimum et maximum sont alors fixés a priori au départ des simulations.

Bibliographie

Lehmann F., 1996. Hydrodynamique en milieux poreux hétérogènes non saturés : Identification des paramètres par approche inverse. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Institut de Mécanique des Fluides, Strasbourg, France, 191 p.

Paniconi, C., and M. Putti. 1994. A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problem. Water Res. Res. 30:3357-3374.

ANNEXE V

REMARQUES SUR LA DIFFUSION NUMÉRIQUE ET L'INSTABILITÉ D'UN SCHÉMA NUMÉRIQUE

Les méthodes classiques (différences finies et éléments finis) ne sont pas adaptées pour traiter la partie convective des équations (7) et (8). Les difficultés rencontrées avec ces méthodes proviennent du traitement des fronts d'infiltration multiples, ainsi que (dans le cas des éléments finis) de la prise en compte des hétérogénéités du milieu poreux. La méthode des éléments finis produit des oscillations au niveau du front d'infiltration en milieu poreux homogène et au niveau des hétérogénéités locales (Helmig, 1997). Le schéma des différences finies amont permet de résoudre ce problème, mais au prix d'une diffusion numérique importante. La vérification des modèles numériques d'écoulement triphasique sur la base de cas types « théoriques » (Buckley & Leverett, 1942 ; McWhorter & Sunada, 1990) a clairement mis en évidence la diffusion numérique du schéma à base de différences finies en fonction de la discrétisation spatiale (Abriola et Pinder, 1985 ; Schäfer et al., 1996 ; Nayagum et al., 1999). Des méthodes numériques d'ordre supérieur améliorant la précision de la résolution, telles que les éléments finis discontinus, ont été développées (cf. chapitre 3.2).

Les problèmes de diffusion numérique et de stabilité des schémas numériques dans le contexte de l'approximation par différences finies sont présentés ci-après.

Diffusion numérique

A titre d'exemple, l'équation de convection-dispersion monophasique 1D est discrétisée par un schéma à base de différences finies :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (73)$$

C concentration [ML^{-3}]
 D coefficient de dispersion [L^2T^{-1}]
 U vitesse interstitielle [LT^{-1}]

Pour discrétiser le terme diffusif avec un schéma différences finies centrée d'ordre 2 (ce qui est un très bon choix pour ce type d'opérateur de diffusion), il faut choisir pour le terme de convection une approximation de même ordre. Soit par exemple :

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C(x + \Delta x) - C(x)}{\Delta x} - \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (74)$$

Ceci conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \left(\frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta x} - \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (75)$$

soit encore :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(D + \frac{U \Delta x}{2} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \left(\frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta x} \right) \quad (76)$$

Le schéma aux différences amont génère une diffusion purement numérique liée à la discrétisation spatiale. Pour que le schéma numérique soit acceptable, il faut donc que

$$\frac{U \Delta x}{2} \ll D \quad (77)$$

soit, en introduisant le nombre de Péclet de maille Pe (la définition est la même que celle adoptée précédemment avec comme longueur caractéristique la dimension de la maille)

$$Pe \equiv \frac{U \Delta x}{D} \ll 2 \quad (78)$$

En admettant que la dispersion soit égale à la vitesse moyenne multipliée par la dispersivité du milieu, il faut que la taille de la maille soit très inférieure à 2 fois la dispersivité. Ce critère de discrétisation rend la méthode des différences finies inutilisable pour les grands domaines où l'on atteint rapidement un nombre de mailles très élevé. D'un point de vue de la stabilité (discutée ci-après), l'équation de dispersion-convection résolue selon un schéma implicite en temps est toujours stable pour un schéma centré ou amont. Le schéma aval n'est stable que pour $Pe < 2$.

Stabilité d'un schéma numérique dans le cas d'un problème transitoire

De nombreux schémas numériques présentent des oscillations qui croissent en amplitude à mesure que la solution d'un problème d'évolution avance dans le temps. Ces instabilités numériques sont dues habituellement à une détermination incorrecte du pas de temps quand le terme de convection existe de manière significative. En diminuant le pas de temps dans les régions où la convection est forte, on peut évidemment remédier à ces problèmes d'instabilités.

L'analyse de stabilité peut se faire de manière très simple pour l'équation de convection monophasique 1D en régime transitoire qui s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (79)$$

En choisissant pour conditions aux limites et pour conditions initiales les conditions suivantes : $C(x > 0, t = 0) = 0$ et $C(x = 0, t) = C_0$, l'équation (79) est résolue avec un schéma aux différences finies de type amont et explicite en temps, ce qui conduit à :

$$\frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{\Delta t} + U \frac{C_i^{n-1} - C_{i-1}^{n-1}}{\Delta x} = 0 \quad (80)$$

i indice du nœud
 n indice du temps

Ce qui peut s'écrire sous une forme simplifiée :

$$C_i^n = C_i^{n-1} - CFL (C_i^{n-1} - C_{i-1}^{n-1}) \quad \text{si on note } CFL \equiv \frac{U \Delta t}{\Delta x} \quad (81)$$

Les concentrations au temps t_0 sont nulles partout excepté dans la première maille ($i=1$) où la concentration est imposée à C_0 . En considérant le premier pas de temps effectué ($n=1$), si $CFL > 1$, le schéma est instable puisque la concentration dans la deuxième maille ($i=2$) au temps t_1 prendra des valeurs supérieures à C_0 . Le critère de stabilité est :

$$CFL = \frac{U \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (82)$$

Ce critère est communément appelé critère de Courant Friedrich Lévy (CFL), dont la traduction physique est la suivante : pour un pas de temps donné, la masse sortant de la maille ne peut être supérieure à la masse présente initialement.

Si $CFL = 1$, l'équation est résolue de manière exacte puisque alors $C_i^n = C_{i-1}^{n-1}$.

Si $CFL < 1$ une erreur apparaît qui se traduit par l'introduction de diffusion numérique.

Cette approche de la stabilité ne peut être généralisée. Une analyse de stabilité proposée par Von Neumann est présentée dans le cas de l'équation de dispersion monophasique 1D en régime transitoire, équation qui s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (83)$$

En considérant les conditions aux limites suivantes : $C(x=0,t) = C_0$, $C(x=L,t) = C_L$, et les conditions initiales suivantes : $C(x,t=0) = C_0$, la discrétisation aux différences finies avec un schéma explicite en temps donne :

$$\frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^{n-1} - 2C_i^{n-1} + C_{i-1}^{n-1}}{\Delta x^2} \quad (84)$$

En utilisant la notation $\lambda = \frac{D\Delta t}{\Delta x^2}$, l'équation s'écrit plus simplement :

$$C_i^n = \lambda C_{i-1}^{n-1} + (1 - 2\lambda) C_i^{n-1} + \lambda C_{i+1}^{n-1} \quad (85)$$

L'analyse de la stabilité de ce schéma a été effectuée dans les années 1942-1950 par J. Von Neumann. Le principe de celle-ci consiste à introduire une perturbation dans la solution. Si elle s'amplifie au cours du temps, le schéma est instable. On admet que la perturbation peut être exprimée en série de Fourier et que les contributions des variables temps et espace sont séparables.

La forme de la perturbation est ainsi donnée par l'équation suivante :

$$\psi(t)e^{j\beta x} \text{ où } j = \sqrt{-1} \quad (86)$$

β constante positive

En introduisant $\tilde{C}_i^n = C_i^n + \psi(t)e^{j\beta x}$ dans l'équation (85), il en résulte :

$$\frac{\psi(t + \Delta t) - \psi(t)}{\Delta t} e^{j\beta x} = \frac{D\psi(t)}{\Delta x^2} [e^{j\beta(x-\Delta x)} - 2e^{j\beta x} + e^{j\beta(x+\Delta x)}] \quad (87)$$

soit encore:

$$\frac{\psi(t + \Delta t) - \psi(t)}{\Delta t} e^{j\beta x} = \frac{D\psi(t)}{\Delta x^2} [e^{j\beta x}(e^{-j\beta\Delta x} - 2 + e^{j\beta\Delta x})]$$

$$\frac{\psi(t + \Delta t) - \psi(t)}{\Delta t} = \frac{D\psi(t)}{\Delta x^2} [2\cos\beta\Delta x - 2]$$

et enfin,

$$\psi(t + \Delta t) = \psi(t) \left(1 - 4\lambda \sin^2 \frac{\beta\Delta x}{2} \right) \quad (88)$$

En définissant le facteur d'amplification suivant :

$$G \equiv \frac{\psi(t + \Delta t)}{\psi(t)} \quad (89)$$

la solution est stable par rapport à son évolution dans le temps si $|G| < 1$. Cette inégalité est satisfaite

pour l'équation lorsque $\lambda \leq \frac{1}{2}$ soit $\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{2D}$

Bibliographie

Abriola L.M, Pinder G.F., 1985. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resour. Res.*, 21(1), pp. 11-18.

Buckley E. and Leverett M.C. 1942. Mechanism of fluid displacement in sands. *Transactions AIME*, **146**, pp. 107–116.

Helmig, R. 1997. *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface*. Springer, Berlin.

PRESENTATION DES PARTENAIRES

ADEME



L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Elle participe à l'élaboration et à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines :

- ◆ la gestion des déchets,
- ◆ la préservation des sols,
- ◆ l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables,
- ◆ la qualité de l'air,
- ◆ la lutte contre le bruit,

et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

L'ADEME soutient également des actions et des programmes de Recherches et Développement, afin de promouvoir l'approfondissement des connaissances et l'émergence de nouvelles techniques et méthodes.

Enfin, ADEME-Editions propose plus de 300 ouvrages (guides techniques ou méthodologiques, résultats d'études, états de l'art, plaquettes, cédéroms...). L'ADEME organise également des journées techniques, des colloques et édite une lettre mensuelle « ADEME & VOUS ».

L'ADEME est présente dans chaque région grâce à 26 délégations régionales.

Pour en savoir plus : www.ademe.fr

BURGEAP



BURGÉAP est un bureau d'études indépendant dont les domaines d'intervention sont l'environnement et l'aide publique au développement et qui se déclinent dans les principales activités suivantes : sites et sols pollués (diagnostic, risques sanitaires, dépollution), déchets, management environnemental, pollution de l'air et odeurs, protection des ressources en eau et pollutions diffuses, grands travaux de génie civil, hydrologie/hydraulique, hydrobiologie, eaux pluviales et eaux usées, services publics essentiels (desserte en eau potable, assainissement, santé, énergie).

BURGÉAP réalise des études de toutes natures et l'ingénierie de projets : conseils, expertises, études préliminaires, identification de projets, avant-projets sommaires et détaillés, assistance technique, maîtrise d'œuvre de travaux, gestion de projets, formation, organisation de services.

La société est composée de 240 personnes, répartis sur 13 sites métropolitains (Paris, Avignon, Lyon, Strasbourg, Arras, Bordeaux, Toulouse, Avon, Marseille, Grenoble, Quimper, Tours, Clermont-Ferrand) et sur une quinzaine de localisations à l'International (principalement en Afrique, Amérique latine, Proche/Moyen-Orient et Asie du Sud-Est).

Fondé en 1947, BURGÉAP est reconnu pour son expérience et la qualité de ses prestations. Qualifié par l'OPQIBI pour son savoir-faire technique, il a obtenu la certification ISO 9001 en 1998.

Situé au carrefour de la demande socio-économique et de la recherche scientifique et technologique, BURGÉAP a de tout temps fait de son investissement en Recherche & Développement l'une de ses priorités. Les thématiques phares ont trait à la caractérisation et aux transferts des polluants organiques, aux technologies in situ de dépollution et à la modélisation numérique (eau, multiphasique, thermie, polluants).

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE



L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les énergies du transport du XXI^e siècle. Il apporte aux acteurs publics et à l'industrie des solutions innovantes pour une transition maîtrisée vers les énergies et matériaux de demain, plus performants, plus économiques, plus propres et durables.

Pour remplir sa mission, l'IFP poursuit 5 objectifs stratégiques complémentaires :

- repousser les limites du possible dans l'exploration et la production du pétrole et du gaz
- transformer le maximum de matière première en énergie du transport
- développer des véhicules propres et économes en carburant
- diversifier les sources de carburants
- capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre.

Son école d'ingénieurs, partie intégrante de l'IFP, prépare les générations futures à relever ces défis.

Les programmes de R&D de l'IFP dans le domaine de la gestion des sites pollués lui ont permis de développer une expertise sur 3 familles de polluants : produits pétroliers, produits de pyrolyse et solvants chlorés. L'IFP est particulièrement intéressé à l'identification des polluants, au développement de procédés de dépollution et à la modélisation numérique du devenir de ces polluants. Ces programmes, qui dépendent du centre de résultats Raffinage-Pétrochimie de l'IFP, ont d'ores et déjà donné naissance à des solutions commercialisées sur le marché, notamment le Pollut-Eval.

La participation active de l'IFP, depuis 2001, au programme d'étude MACAOH, cofinancé par l'ADEME, a permis d'approfondir les aspects liés à l'atténuation des solvants chlorés.

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES DE TOULOUSE



Créé en 1918, l'IMFT était au début un laboratoire de Recherches en Hydraulique connu pour ses études expérimentales sur modèles réduits. Tourné aujourd'hui vers la modélisation des systèmes complexes, il est devenu un des tout premiers laboratoires de recherche en mécanique des fluides en France. Il compte environ 100 permanents et 100 doctorants, post-doctorants et stagiaires regroupés autour des deux missions principales : la recherche et la formation par la recherche. L'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) est une Unité Mixte de Recherche (UMR) placée sous la triple tutelle de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP-ENSEIHT), du CNRS (Département des Sciences pour l'Ingénieur) et de l'Université Paul Sabatier (UFR MIG).

Les travaux de recherche effectués à l'IMFT ont de nombreuses retombées, notamment dans les domaines de l'énergie, des transports, des procédés, de l'environnement et de la santé. Ils peuvent être regroupés autour de trois grandes orientations scientifiques :

- les instabilités hydrodynamiques, la transition vers la turbulence, la turbulence

développée, dans des écoulements de référence monophasiques, multiconstituants ou polyphasiques,

- les transferts dans les milieux poreux avec changements de phases, réactions chimiques ou biochimiques,
- le changement d'échelles, associé à la modélisation des processus de transfert dans les milieux naturels.

Au sein de l'IMFT, le Groupe d'Etudes sur les Milieux Poreux oriente l'ensemble de ces activités vers l'analyse et la modélisation des transferts à l'intérieur ou à la surface de milieux poreux, avec un intérêt particulier pour des milieux comme les sols, les nappes souterraines, les milieux fracturés, les matériaux de construction, les membranes. Ces milieux sont fondamentalement hétérogènes par leur structure et le siège de multiples phénomènes appelant des connaissances provenant de champs scientifiques très différents comme la mécanique des fluides, la physico-chimie, la microbiologie, la thermodynamique...

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES (IMFS) – INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT (IFARE)



L'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS, UMR 7507) est une unité mixte de recherche qui dépend du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Louis Pasteur (ULP) de Strasbourg. Il a pour vocation la recherche fondamentale et finalisée dans les secteurs de la mécanique des fluides « Fluides et Environnement » et de la mécanique des matériaux « Matériaux et Santé ». Chacun de ces secteurs regroupent des projets thématiques dont ceux de l'équipe « Hydrodynamique et Transfert en Milieu Poreux (HTMP) ».

Un des domaines d'application de ses activités est la protection des ressources en eaux souterraines contre les pollutions. Les problèmes liés aux transferts de polluants miscibles ou non miscibles en milieu poreux hétérogène sont abordés en laboratoire à différentes échelles d'observations, tout en s'appuyant sur un important travail de modélisation numérique.

Les recherches menées par l'équipe HTMP se proposent d'améliorer les connaissances sur les 3 axes suivants :

- axe 1 : modélisation des transferts, approche inverse et paramétrisation par changement d'échelle en milieu poreux hétérogène,
- axe 2 : transferts de substances réactives et processus couplés,
- axe 3 : déplacements polyphasique et multicomposants avec échanges entre phases.

Sur l'axe 3, l'IMFS a une forte expérience reconnue de plus de 30 ans dans l'étude des mécanismes de pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures et leurs dérivés. Dans ce domaine, le groupe d'animation de la recherche « IFARE » (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) de l'IMFS ouvre des perspectives supplémentaires dans le cadre de travaux sur les transferts de solvants chlorés réalisés sur la plate forme expérimentale SCERES implantée sur le campus du CNRS à Strasbourg.

LES AUTEURS

Jean-Marie CÔME

BURGEAP

19, rue de la Villette

69425 Lyon Cedex 03

Tel : 04 37 91 20 61

Fax : 04 37 91 20 69

Mobile : 06 85 07 27 36

e-mail : jm.come@burgeap.fr

web : www.burgeap.fr

Philippe DELAPLACE

Département Modélisation des Ecoulements et Transferts en milieu poreux

Institut Français du Pétrole

1 et 4, avenue de Bois-Préau

92852 Rueil-Malmaison Cedex

Tél : 01 47 52 69 87

e-mail : philippe.delaplace@ifp.fr

Frank HAESELER

Département Géochimie

Institut Français du Pétrole

1 et 4, avenue de Bois-Préau

92852 Rueil-Malmaison Cedex

Tel : 01 47 52 64 04

e-mail : frank.haeseler@ifp.fr

Robert MOSE

ENGEEES

1, quai Koch - BP 1039F

67070 STRASBOURG

Tel 03 88 24 82 87

e-mail: rmose@engees.u-strasbg.fr

Michel QUINTARD

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse

Allée du Professeur Camille Soula

31400 TOULOUSE

Tel : 05 61 28 59 21

Fax : 05 61 28 59 93

e-mail: Michel.Quintard@imft.fr

Gerhard SCHÄFER

IMFS-IFARE (UMR 7507)

Campus du CNRS, 23 rue du loess – BP 20

67037 STRASBOURG Cedex

Tel : 03 88 10 67 90

e-mail : schaefer@imfs.u-strasbg.fr