



SECRETARIAT D'ETAT CHARGE DE L'ENVIRONNEMENT
DIRECTION DE L'EAU ET DE LA PREVENTION
DES POLLUTIONS ET DES RISQUES
Service de l'Eau
14, boulevard du Général Leclerc
92 524 NEUILLY-SUR-SEINE Cédex

**méthodologie de prévision
par modélisation des transferts
de micropolluants organiques
dans un aquifère**

**A. Bourg
Ph. Jean
Ch. Mouvet**

89 SGN 160 EEE

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Département Eau - Environnement - Energie
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.34.34

RESUME

La prévision de l'évolution d'une pollution est particulièrement nécessaire lorsque l'aquifère concerné est largement exploité à proximité de la source de pollution.

Les principaux mécanismes de la migration et de l'atténuation d'une contamination par des micropolluants organiques sont pris en compte dans une modélisation qui intègre hydrodynamique, hydrodispersion et hydrobiogéochimie.

L'exploitation de ce modèle à des fins de gestion (reconstitution d'une pollution existante ou prévision de l'évolution d'une pollution existante ou hypothétique) est développée sous une forme méthodologique.

Lorsque le modèle ne peut être validé sur des données disponibles, son intérêt comme outil décisionnel est sujet à caution. Par contre, dans une telle situation, il peut servir comme outil de recherche pour approfondir la connaissance (qualitative ou quantitative) des phénomènes.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - MODELISATION DE LA MIGRATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES	2
1.1 - LES PRINCIPAUX MECANISMES DE LA MIGRATION ET DE L'ATTENUATION D'UNE POLLUTION	2
1.1.1 - La convection	2
1.1.2 - La dispersion	5
1.1.3 - La sorption	7
1.1.4 - La dégradation	11
1.1.5 - La volatilisation	13
1.1.6 - Cas des liquides organiques non miscibles à l'eau	14
1.2 - LE MODELE DE MIGRATION ET D'ATTENUATION : SESAME	16
1.2.1 - Représentation des phénomènes hydrodispersifs	16
1.2.2 - Représentation de la sorption-désorption	18
1.2.3 - Représentation de la dégradation	19
1.2.4 - Représentation des équilibres chimiques	19
CHAPITRE 2 - CONTRAINTES DE LA MISE EN OEUVRE D'UN MODELE DE POLLUTION	21
2.1 - RECONSTITUTION D'UNE POLLUTION EXISTANTE	21
2.1.1 - Les données nécessaires	22
2.1.2 - La modélisation	22
2.2 - PREVISION DE L'EVOLUTION D'UNE POLLUTION	25
2.2.1 - Les données nécessaires	26
2.2.2 - La modélisation	27
2.3 - ACQUISITION DES DONNEES NECESSAIRES	27
CHAPITRE 3 - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	29
3.1 - LE MODELE DE POLLUTION	29
3.2 - RECONSTITUTION D'UNE POLLUTION EXISTANTE	29
3.3 - PREVISION DE L'EVOLUTION D'UNE POLLUTION	30

SOMMAIRE (suite)

	<u>Pages</u>
3.4 - LE MODELE COMME OUTIL DE COMPREHENSION DES PHENOMENES CONTROLANT LA MIGRATION DES POLLUANTS ORGANIQUES	32
3.4.1 - Validation du modèle conceptuel	32
3.4.2 - Validation du modèle formel	34
3.4.3 - Validation expérimentale	34
3.4.4 - Validation opérationnelle	34
CONCLUSION	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38

INTRODUCTION

La société moderne fait appel à des ressources industrielles et agricoles de plus en plus importantes, que ce soit en quantité comme en diversité. Cette intensification de la production de produits chimiques et parachimiques va de pair avec un nombre croissant d'accidents ou d'incidents dont le résultat est l'introduction de substances nocives dans les cycles hydrologiques (et en particulier dans les compartiments sols et aquifères de ces cycles).

La prévision de l'évolution d'une pollution accidentelle ou chronique est particulièrement nécessaire lorsque l'aquifère concerné est largement exploité et lorsque la source de pollution est proche de la zone d'exploitation. Cette prévision est alors particulièrement complexe parce qu'il faut prendre en compte des écoulements variés à une, deux ou trois dimensions, en régime permanent ou transitoire, les phénomènes de dispersion des composés polluants dus à l'hétérogénéité de l'aquifère, la dilution de ces mêmes composés par des infiltrations d'eau de pluie ou par les apports aux limites, et d'une manière générale, différentes lois d'équilibre ou de cinétique biogéochimique.

Les progrès réalisés en matière de simulation des transferts dans les nappes et les connaissances nouvelles acquises sur le comportement chimique des polluants dans les aquifères permettent maintenant d'envisager la mise en oeuvre de modèles de gestion de l'évolution de la qualité des eaux exploitées pour un champ captant et, en particulier, de prévoir le devenir d'une pollution accidentelle ou endémique.

Après une présentation des principaux mécanismes responsables de la migration et de l'atténuation d'une pollution organique et du logiciel SESAME qui les prend en compte, les contraintes de la mise en oeuvre de la modélisation sont développées de manière générale.

CHAPITRE 1 - MODELISATION DE LA MIGRATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

1.1 - LES PRINCIPAUX MECANISMES DE LA MIGRATION ET DE L'ATTENUATION D'UNE POLLUTION

Suite au déversement d'une substance organique polluante en milieu aquifère, l'extension du panache susceptible de se développer dépend principalement des phénomènes suivants :

- l'écoulement naturel de l'eau du milieu aquifère conduit, par convection, à l'entraînement du produit ;
- au sein de la formation aquifère, la variabilité des vitesses de l'eau se traduit par une dispersion longitudinale et transversale du panache au cours de sa propagation. Celui-ci a tendance à s'étaler longitudinalement le long de la trajectoire médiane du panache, et latéralement transversalement à cette trajectoire ;
- les phénomènes d'échange du produit entre l'eau en écoulement et les phases solides immobiles dans le milieu aquifère ; ce sont les phénomènes de sorption et de désorption ;
- les processus physiques, chimiques et biochimiques qui peuvent contribuer à la disparition du produit ; ce sont les phénomènes d'évaporation et de dégradation.

1.1.1 - La convection (d'après Sauty, 1987)

L'écoulement naturel de l'eau dans l'aquifère conduit, par convection, à l'entraînement des substances dissoutes.

Ce mouvement de l'eau de la nappe peut être soit naturel (écoulement régional souvent assimilé à un écoulement uniforme à une échelle de quelques centaines de mètres), soit provoqué par des pompages (on parle alors de convection forcée) ; de façon plus générale, il résulte souvent de la superposition des deux phénomènes.

Le flux global d'eau (débit à travers une section totale, c'est-à-dire pores et phase solide), qualifié improprement de "vitesse" de Darcy (V), est égal au produit de la perméabilité par la pente de la nappe.

Bien entendu, l'eau ne circule que dans les pores ; de plus, au voisinage des grains, une portion des zones en eau ne participe pas ou très peu au mouvement (eau immobile). Pour simplifier, seule une fraction de la porosité totale Φ est traversée par l'eau mobile, et la vitesse effective de l'eau (ou vitesse moyenne de pore) est :

$$u = V/\omega \quad (1)$$

avec ω , porosité cinématique ($\omega < \Phi$).

Ce paramètre peut différer notablement de la porosité totale : dans un sable très argileux par exemple, il peut ne représenter que quelques % de la porosité totale. Or, il conditionne directement le temps de transfert depuis différents points de la nappe jusqu'au puits de pompage. Il est donc important d'en avoir une estimation ; c'est un des rôles principaux du traçage.

Lignes de courant, trajectoires, isochrones

Les lignes de courant sont des courbes qui, à un instant donné, sont tangentes en tout point au vecteur vitesse alors que les trajectoires correspondent au chemin parcouru par une molécule d'eau au cours du temps. En régime hydraulique permanent, ces deux familles de courbes sont confondues. En régime transitoire, le champ des vitesses évolue dans le temps et chaque trajectoire est constituée d'une succession de portions de lignes de courant ; elle dépend à la fois de son point de départ et de la date de départ.

Une autre famille de courbes est celle des isochrones qui peuvent être définies de deux façons suivant que l'on considère une pollution issue d'une source potentielle ou au contraire un point d'exhaure à protéger. Dans le premier cas (fig. 1a), les isochrones représentent le lieu des points qui pourront être atteints après une même durée de transfert t , à partir d'une source de pollution (point de déversement, berge d'un cours d'eau...). Dans le second cas (fig. 1b), c'est le lieu des particules d'eau qui pourront parvenir au captage après un parcours de durée t . La détermination de ces lignes s'effectue alors en remontant le courant.

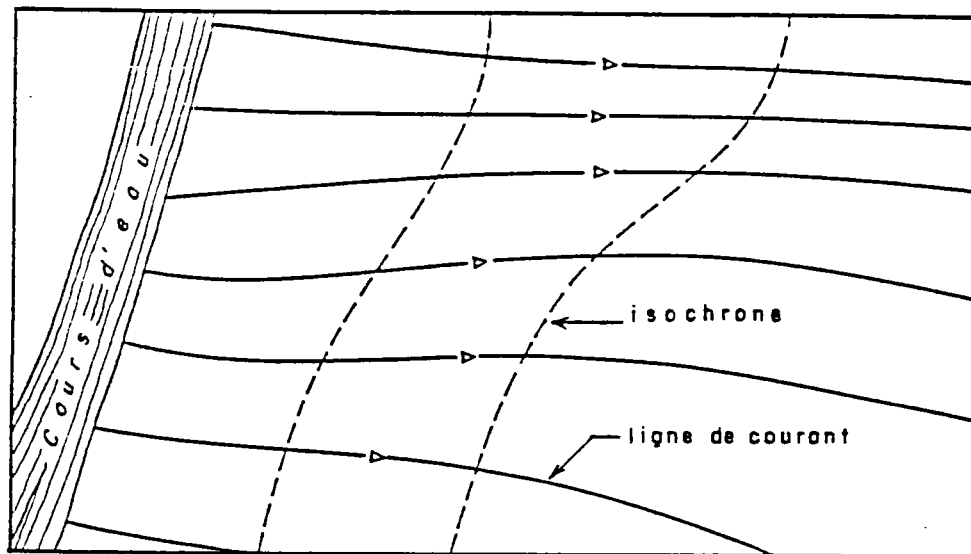


FIGURE 1a - Isochrone issue d'une source de pollution possible

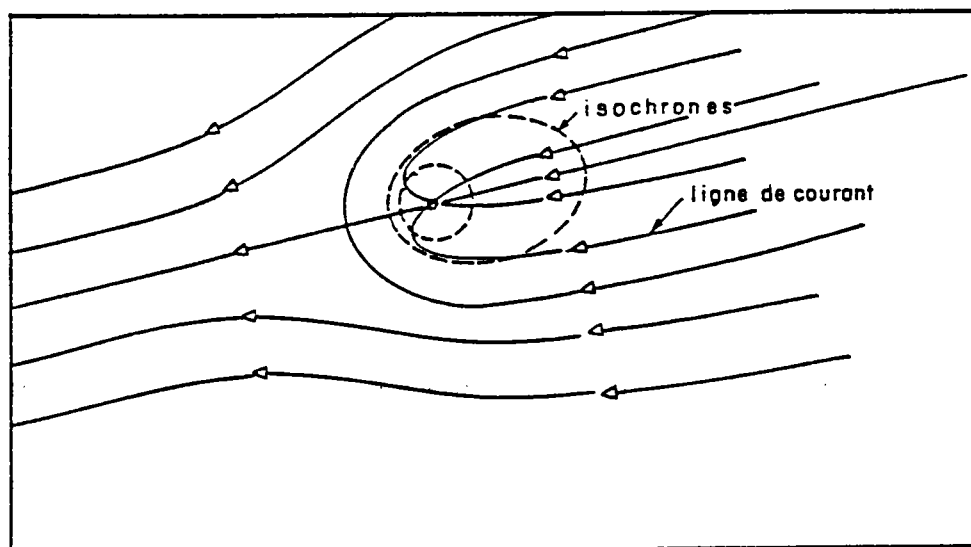


FIGURE 1b - Isochrones par rapport à un point d'eau à protéger

1.1.2 - La dispersion (d'après Sauty, 1987 et Drever, 1988)

La dispersion de l'eau et de sa charge dissoute résulte de l'hétérogénéité des vitesses. En effet, deux trajectoires proches peuvent être parcourues à des vitesses sensiblement distinctes. Il s'ensuit que deux molécules ou ions situés initialement en deux points voisins sur deux trajectoires qui se séparent puis se rapprochent ultérieurement passent au nouveau point de jonction à des dates sensiblement différentes : il s'agit là de dispersion longitudinale.

A l'échelle des pores (ordre du mm ou moins), ceci s'explique par la variabilité des vitesses au sein de chaque interstice ouvert et par la tortuosité des lignes de courant autour des particules solides (fig. 2a et 2c). A l'échelle de la nappe, la variabilité des vitesses résulte d'hétérogénéités locales des perméabilités ; la dispersion qui en découle est généralement d'un ou plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle qui est due à la variation des vitesses au sein des pores et, a fortiori, par rapport à la diffusion moléculaire.

Transversalement, c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire à la direction d'écoulement, le contournement des obstacles conduit en quelque sorte les trajectoires à se diviser successivement (fig. 2b et 2c) ; en conséquence, certaines trajectoires initialement voisines s'écartent progressivement (dispersion transversale).

Le rapport des dispersivités longitudinale/transversale est typiquement supérieur ou égal à 20 en milieu poreux. Dans un aquifère formé de dépôts alluviaux, la perméabilité verticale est généralement inférieure à la perméabilité horizontale et la dispersion transversale verticale est également sensiblement plus faible que la dispersion transversale horizontale.

Effet d'échelle des hétérogénéités

On s'aperçoit bien souvent que des traçages réalisés sur un même site à des distances différentes conduisent à identifier des dispersivités qui augmentent avec l'éloignement du point de prélèvement par rapport au point d'injection.

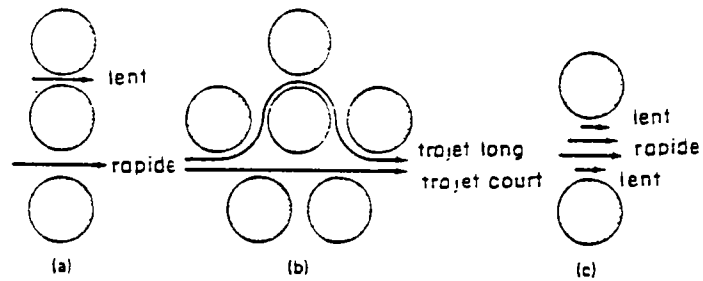


FIGURE 2a - Variabilité des vitesses à l'échelle des pores

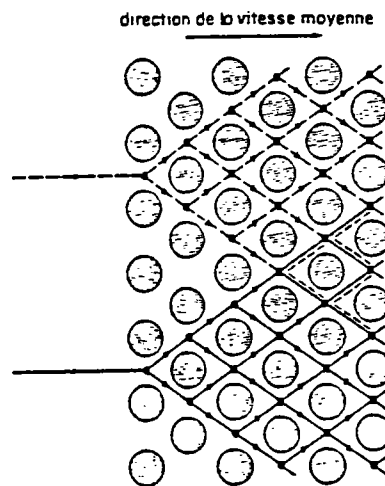


FIGURE 2b - Schématisation simplifiée de la dispersion transversale à l'échelle des pores

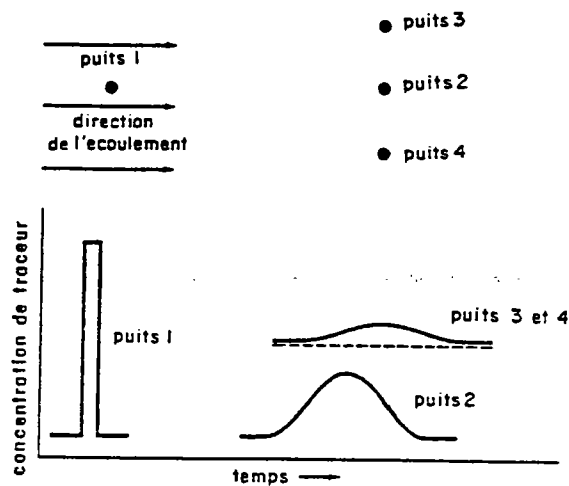


FIGURE 2c - Effet des dispersions longitudinale et transversale en écoulement uniforme

A partir d'une certaine distance cependant, on observe une dispersivité constante, ce qui correspond au fait que le traceur a parcouru une distance au moins égale à l'échelle des hétérogénéités de l'aquifère. Cette stabilisation peut très bien être remise en cause sur une distance supérieure si celle-ci englobe des hétérogénéités de perméabilité à une échelle plus grande.

Il est donc important de bien examiner l'échelle à laquelle les mesures de dispersion seront réalisées par traçage par rapport aux distances sur lesquelles on veut exploiter ces paramètres.

1.1.3 - La sorption

La dépendance directe de la fixation sur un sol de produits organiques neutres dissous dans l'eau vis-à-vis de la quantité de matière organique de ce sol a été remarquée dès le milieu des années 60 (Lambert, 1967). Un consensus assez large est apparu pour considérer que cette fixation résulte plutôt du partage physique du soluté (c'est-à-dire sa distribution entre phases solide et liquide) que d'une adsorption chimique, même si l'existence d'interactions avec des sites d'adsorption bien définis peut parfois être démontrée (cas des molécules polaires). En conséquence, c'est le terme "sorption", à connotation plus générale qu'adsorption, qui est le plus couramment utilisé.

L'essence même de l'hypothèse du partage physique des molécules organiques entre sol et eau repose dans la linéarité des isothermes de sorption pour des substances aux solubilités dans l'eau très différentes et dans l'absence de compétition entre différents sorbats (Chiou et al., 1983). Ces observations donnent à penser que l'insolubilité du soluté dans l'eau est le facteur principal influençant le coefficient de partage entre le sol et l'eau. On parlera donc couramment de "liaison" hydrophobe en référence à la sorption de solutés organiques de faible solubilité. Pour les molécules polaires, des réactions d'adsorption (liaisons hydrogènes, échanges d'ions) peuvent être importantes.

La sorption de produits organiques hydrophobes non ionisés dans les sols peut être décrite d'une manière générale par l'équation empirique de Freundlich :

$$C_s = K C_w^{1/n} \quad (2)$$

avec C_s concentration du produit dans le sol (mg/kg)
 C_w concentration du produit dans l'eau souterraine (mg/L)
 K constante de sorption (L/kg)
 $1/n$ constante de Freundlich

Pour une large gamme de concentrations, les isothermes de sorption sont généralement linéaires et peuvent être décrites de manière satisfaisante par un coefficient de distribution constant, K_p .

Ceci revient à prendre 1 pour valeur de n dans l'équation de Freundlich qui devient :

$$C_s = K_p C_w \quad (3)$$

Le K_p peut varier de plusieurs ordres de grandeur pour un même soluté selon les solides mais il est en général bien corrélé avec la teneur en carbone organique du sédiment. On peut donc définir un coefficient de partage avec le carbone organique, K_{oc} , par l'équation :

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (4)$$

avec f_{oc} fraction massique du carbone organique dans le solide.

L'examen des relations entre les K_{oc} et les propriétés physico-chimiques du sorbat montre une très bonne corrélation avec la solubilité (S) ou le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}), ce qui renforce l'hypothèse d'interactions hydrophobes comme mécanisme prépondérant de la sorption des molécules hydrophobes.

D'autres arguments vont dans le sens de l'hypothèse selon laquelle la sorption serait due à un partage hydrophobe dans la fraction organique des sédiments :

- la linéarité des isothermes même quand on approche les limites de solubilité ;
- le peu d'effet de la température sur la sorption ;
- l'absence de compétition entre sorbats pour un même sorbent.

Ces observations illustrent par ailleurs l'applicabilité de l'approche basée sur les K_p pour modéliser la sorption de composés hydrophobes, approche largement critiquée pour l'adsorption de métaux traces sur les oxydes (Reardon, 1981 ; Bourg et Sauty, 1987).

Beaucoup de corrélations empiriques ont été observées entre la structure et la réactivité des molécules organiques. Les coefficients de partage pouvant être assimilés à des constantes d'équilibre conditionnelles, il est possible de les mettre en relation avec certaines propriétés physico-chimiques des substances dont on étudie le partage.

Une famille de relations de ce type particulièrement intéressante est celle basée sur le coefficient de partage octanol-eau, K_{ow} , égal au rapport entre les concentrations à l'équilibre du produit dans l'octanol et dans l'eau. Des corrélations ont ainsi été obtenues entre d'une part le K_{ow} et d'autre part la solubilité dans l'eau, des facteurs de bioconcentration ou la sorption sur les sols.

En ce qui concerne l'hydrogéologie des polluants organiques, l'intérêt du K_{ow} est de fournir des informations sur le comportement probable de ces substances dans un système où de la matière organique intervient comme sorbant.

La forme générale des expressions mathématiques liant K_{oc} et K_{ow} est la suivante :

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (5)$$

Kooper et al. (1987) ont dérivé à partir de 127 composés organiques une équation "moyenne" :

$$\log K_{oc} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346 \quad (6)$$

Des méthodes plus conceptuelles ont récemment été publiées qui permettent une excellente prédiction des valeurs de $\log K_{oc}$ à partir des indices de connectivité moléculaire des substances organiques considérées (Sabljić, 1984, 1987).

Quoi qu'il en soit, pour un sol donné, la constante de sorption K_p peut être reliée à la fraction de carbone organique par l'équation :

$$K_p = K_{oc} f_{oc} \quad (7)$$

avec K_p constante de sorption pour un sol
 f_{oc} fraction massique de carbone organique du sol

Ces diverses équations peuvent être regroupées pour donner :

$$\log K_p = a \log K_{ow} + b + \log f_{oc} \quad (8)$$

La sorption d'un polluant organique sur un sol ou sédiment (quantifiée par K_p) dépend donc à la fois des propriétés hydrophobes du composé organique (K_{ow}) et d'une caractéristique du sol ou sédiment (f_{oc}).

L'utilisation des constantes de sorption avec le carbone organique (K_{oc}) obtenues par corrélation entre K_{oc} et K_{ow} doit se faire en gardant à l'esprit les limitations suivantes :

- la corrélation $K_{oc} - K_{ow}$ est en log - log et de petits écarts par rapport à la droite de régression peuvent induire des variations significatives de K_{oc} (un facteur 5 à 7 sépare les K_{oc} d'un même produit estimées à partir des différentes corrélations $K_{oc} - K_{ow}$ publiées) ;

- pour des teneurs faibles en carbone organique ($f_{oc} < 0,001$ ou 0,1 %), la fraction minérale du solide devient importante pour la sorption. La sorption sur les minéraux argileux devient importante si le rapport entre les fractions argileuse et organique dépasse 30 ;
- cette corrélation s'applique pour des substances hydrophobes non polaires. Dans le cas des molécules ionisées hydrophyles, la sorption sur les surfaces chargées peut être plus importante que le partage entre l'eau et la fraction organique du solide.

En résumé, la démarche à suivre pour quantifier le coefficient de partage (K_p) d'un polluant organique entre l'eau et un sol est la suivante :

- 1) recherche du coefficient de partage octanol - eau de la substance (K_{ow}) ou de son indice de connectivité ;
- 2) détermination de la fraction de carbone organique du solide ;
- 3) calcul du K_p à partir de l'équation (8) ;

Ce K_p permet ensuite d'estimer le facteur de retard (R_f) de la substance en question dans le milieu concerné :

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\epsilon} K_p \quad (9)$$

avec ρ densité du milieu poreux
 ϵ porosité

1.1.4 - La dégradation

Certaines réactions de transformation ne dépendent, pour se réaliser, que des propriétés physiques et chimiques des eaux souterraines (pH, E_H , T) ; ces mécanismes en général assez lents sont le plus souvent des réactions d'hydrolyse et d'oxydo-réduction (par exemple, la réduction de composés aromatiques nitrés en aniline). Cependant, beaucoup d'autres voies de transformation se produisent plus rapidement à cause du rôle catalytique joué par des enzymes microbiens : ce sont les réactions de biodégradation dont les facteurs de contrôle sont essentiellement la température de l'eau, les conditions redox, les disponibilités en éléments nutritifs et l'adaptation des souches microbiennes à la dégradation de tel ou tel produit spécifique.

On ne sait pas encore à l'heure actuelle si les aquifères profonds contiennent un nombre suffisant de bactéries pour entraîner des vitesses significatives de biotransformation des contaminants organiques. Quoi qu'il en soit, une notion de base des mécanismes de dégradation bactérienne reste valable : c'est l'existence d'une concentration minimale jusqu'à laquelle un substrat isolé peut être décomposé dans des conditions de régime stable. En dessous de ce niveau, l'énergie disponible n'est plus suffisante pour supporter le maintien de la croissance bactérienne. Souvent les polluants organiques biodégradables sont présents à des concentrations traces, en dessous de ce niveau minimal. Dans ces conditions, la biotransformation de ces produits ne peut se produire que si ils sont utilisés comme substrats secondaires, ce qui nécessite la présence d'un substrat primaire abondant (ou d'une combinaison de substrats primaires dégradables) et de bactéries capables de transformer à la fois le substrat primaire et le secondaire (Mackay et al., 1985).

En dehors de la densité bactérienne et de l'abondance de substrat primaire, le potentiel redox du milieu semble être le paramètre le plus important dans le contrôle de la transformation microbienne des produits organiques les plus courants, pourvu évidemment que la température et les sels nutritifs permettent la croissance et l'activité enzymatique. Dans ces conditions, il est probable que les composés aliphatiques halogénés ne se biotransformeront que dans des milieux anoxiques alors que les substances aromatiques subiront une dégradation biologique dans des conditions aérobies. Des travaux en laboratoire montrent en effet que des chlorobenzènes (Bouwer, 1983 ; Marinucci et Bartha, 1979) ne sont pas biodégradables en conditions d'anaérobiose. Il sera donc important de déterminer les zones où l'eau souterraine est encore oxygénée, que ce soit dans les zones de recharge des nappes ou en profondeur.

Par contre, la présence d'atomes d'oxygène dans le squelette aromatique ou dans un groupement fonctionnel (OH, COOH) suffit à permettre la rupture de ce squelette et la biodégradation anoxique de ces composés aromatiques.

Par ailleurs, il ne faut pas oublier qu'après l'épuisement de l'oxygène moléculaire de l'eau, les réactions redox impliquant les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse, les sulfates et le CO₂ dissous permettent la poursuite des dégradations aérobies.

Pour les composés aliphatiques halogénés (chloroforme, tétrachlorure de carbone, dichloroéthane...), les réactions de déshalogénéation anaérobie peuvent aboutir à une transformation complète en CO_2 par une oxydation biologique en présence de bactéries dénitrifiantes.

En résumé, les données disponibles indiquent qu'en conditions aérobies, les composés aromatiques seront biotransformés mais pas les aliphatiques halogénés. En conditions anaérobies, les aliphatiques halogénés et les seuls aromatiques possédant des groupements fonctionnels avec de l'oxygène subiront une biodégradation. Cependant, les limites à ces mécanismes biologiques introduites par la température, la présence d'éléments nutritifs, la période d'acclimatation et les conditions redox sont mal connues. En conséquence, la prédiction des mécanismes de biotransformation *in situ* reste entachée de beaucoup d'incertitudes.

On pense en général que la biotransformation des polluants organiques à l'état de traces se produit dans les eaux souterraines à certaines conditions et parfois après des durées d'acclimatation de quelques mois ou années. Les demi-vies sont très variables, de quelques jours à plusieurs années, et peuvent donc être significatives, vu les temps de résidence très longs qui caractérisent certains aquifères.

1.1.5 - La volatilisation

L'équilibre d'un composé entre la phase aqueuse et la phase gazeuse dans un système clos est contrôlé par la loi de Henry. Toute substance est caractérisée par sa constante de Henry (H = concentration dans la phase gazeuse / concentration dans la phase aqueuse) qui détermine sa répartition préférentielle à l'équilibre. Les produits à faible H (phénol : $H = 10^{-4.8}$) auront tendance à rester dans la phase aqueuse, ceux à H élevé (cyclohexane : $H = 10^{0.27}$) se répartissant préférentiellement dans la phase gazeuse.

La constante de la loi de Henry pour un produit particulier peut être estimée en divisant sa tension de vapeur par sa solubilité (Mackay et Leinonen, 1975), ce qui confère à la constante un sens physique assimilable à un coefficient de partage.

Trois facteurs contrôlent la volatilisation de produits organiques à partir des eaux souterraines (Lyman et al., 1982 ; Tinsley, 1979) :

- la vitesse de migration du produit vers la surface,
- la vitesse de transfert à travers la surface,
- la vitesse de migration hors de la surface.

Dans les eaux souterraines, la vitesse de migration d'un produit toxique vers la zone non saturée où il pourra s'évaporer est contrôlée par la sorption, le mouvement vertical de l'eau et la diffusion du soluté. La tendance à traverser une interface est fonction de la tension de vapeur. Quant à la migration depuis l'eau souterraine vers la surface du sol, elle dépend de la porosité du sol, de l'humidité relative et du coefficient de diffusion gazeux (Albertsen et Matthess, 1978).

1.1.6 - Cas des liquides organiques non miscibles à l'eau (Mackay et al., 1985)

Les polluants organiques les plus courants des eaux souterraines ont en général une faible solubilité dans l'eau (< 1 %).

Vu que les concentrations auxquelles sont observées les substances organiques sont souvent inférieures de plus d'un facteur 10 à leur solubilité, le volume d'eau souterrain qui pourrait être contaminé par une phase organique liquide est beaucoup plus grand que celui calculé sur la base d'une dissolution jusqu'à la limite de solubilité. Un litre de tetrachloroéthylène (densité = 1,62) peut ainsi contaminer 12 000 litres d'eau à 90 % de sa limite de solubilité (à 25°C, solubilité dans l'eau = 150 mg/l), ou 1 080 000 litres à 1 % de sa solubilité, soit 1,5 mg/l.

Beaucoup de liquides organiques rejetés à la surface des sols peuvent migrer comme des phases non aqueuses discrètes dont une partie peut se dissoudre lentement dans l'eau souterraine environnante. La migration en profondeur d'une phase organique liquide non miscible est gouvernée principalement par sa densité et sa viscosité.

1.1.6.1 - Densité

Des observations en milieu naturel ont montré que les liquides organiques de faible densité flottent effectivement sur la surface libre des nappes (Neilson, 1982) alors que ceux plus denses que l'eau s'infiltrant jusqu'au substratum (Reinhard et al., 1984). Il faut donc être conscient que la migration de liquides organiques denses est nettement découplée du gradient hydraulique qui dirige le transport advectif et que cette migration peut avoir une composante verticale dominante même dans des aquifères à écoulement horizontal.

1.1.6.2 - Viscosité

Le transport d'une phase organique liquide est aussi influencé par sa viscosité et ses propriétés mouillantes.

Schwille (1981) a montré que des aliphatiques halogénés tendent à se répartir par capillarité dans le matériau de l'aquifère et qu'ils peuvent être retenus en quantité de l'ordre de 0,3 % à 5 % en volume après le passage du liquide organique. Ceci indique la possibilité de stockage de grandes quantités de produits organiques non miscibles sous la forme de gouttelettes dispersées dans les pores de l'aquifère, même si le gros de la masse liquide migrante est éliminé. Ces gouttelettes retenues dans l'aquifère peuvent ensuite se dissoudre au cours du temps dans l'eau qui va s'écouler.

Le temps d'arrivée d'un polluant retardé de cette manière ne peut donc pas être estimé avec sécurité en se basant sur la vitesse d'écoulement moyenne de l'eau souterraine et le facteur de retard.

Pour prédire la contamination dans des cas complexes, l'idéal serait de disposer de renseignements détaillés sur chaque source : masse et volume rejetés, durée du rejet et surface touchée. La plupart du temps, l'information disponible est un jeu limité de concentrations en polluant mesurées dans un petit nombre de puits de contrôle acquises souvent plusieurs années après le début du rejet. On est donc amené à déduire la distribution du polluant à partir de données qui peuvent avoir été obtenues à différentes périodes avec des méthodes de prélèvement et d'analyses différentes. Le risque est grand dans ces conditions de ne pas pouvoir comprendre la vraie distribution du polluant.

Les mécanismes qui dispersent et retardent le transport des polluants peuvent accroître de manière significative la durée et le volume du pompage nécessaire à la décontamination d'une surface donnée par rapport à ce qui serait attendu en se basant seulement sur le volume contaminé de l'aquifère. La présence de volumes même faibles de liquides organiques non miscibles dans le milieu souterrain fournira des réserves internes de polluants et pourra prolonger fortement le temps de pompage nécessaire par rapport à celui estimé en prenant l'hypothèse que seuls des polluants dissous sont présents.

1.2 - LE MODELE DE MIGRATION ET D'ATTENUATION : SESAME

1.2.1 - Représentation des phénomènes hydrodispersifs

A ce stade de la modélisation, on considère comme connue la répartition des gradients hydrauliques dans la nappe, autrement dit on dispose d'une cote piézométrique dans chaque maille du modèle ainsi que d'une valeur de la perméabilité (le domaine est discrétisé en mailles carrées ou rectangulaires).

Il est donc possible de calculer en tout point la vitesse moyenne de l'eau, connaissant la porosité effective, c'est-à-dire la porosité où l'eau circule.

Le transport hydrodispersif est représenté par :

$$\nabla \cdot (\bar{D} \nabla C - (Cu)) = \delta C / \delta t + s \quad (10)$$

avec $\bar{D}$ est le tenseur de dispersivité

u la vitesse moyenne de pores

C la concentration du soluté étudié

s un terme algébrique comptabilisant l'apport ou le départ du soluté, y compris son apparition/disparition par réaction chimique

Le terme dispersif est celui de la loi de Fick selon lequel le flux de dispersion est directement proportionnel au gradient de concentration.

Les dispersions longitudinales et transversales contribuent à l'extension du panache de pollution en longueur et en largeur, et donc à une diminution de la concentration du polluant dans la nappe.

Le modèle SESAME utilise la méthode de calcul par déplacements aléatoires (Prickett et al., 1981). La masse totale de polluant dissous (c'est-à-dire transportable) est subdivisée en un grand nombre de "particules" qui subissent à chaque pas de temps deux déplacements, l'un convectif, l'autre dispersif. Le transport par convection est défini par la vitesse locale d'écoulement. Le transport par dispersion est représenté par un mouvement aléatoire obéissant à une distribution normale et proportionnelle à la dispersivité (fig. 3).

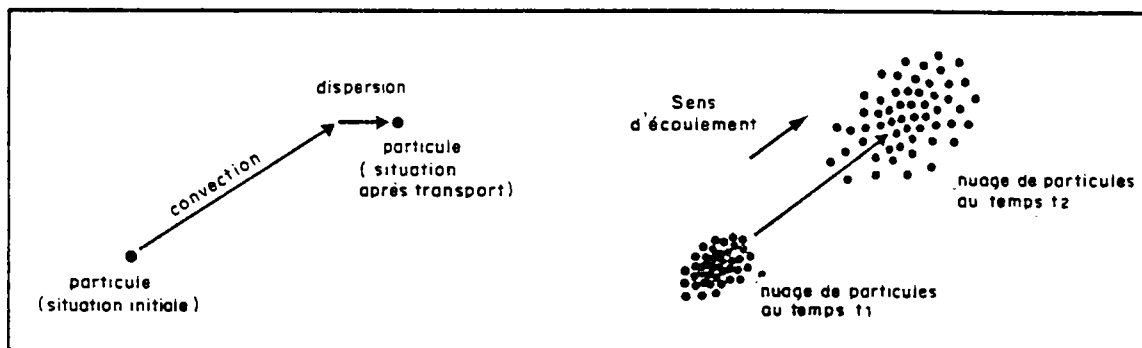


FIGURE 3 - Schéma de propagation du polluant

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- une bonne fiabilité de la description des trajectoires même en présence d'écoulements complexes, à condition de discrétiser l'espace assez finement ;
- un bilan des masses toujours respecté.

A tout instant, il est possible de calculer une concentration dans une maille en comptabilisant le nombre de particules (de polluants dissous) puis en divisant la masse de polluant par le volume d'eau "contenu" dans la maille.

Pour obtenir une bonne précision de la répartition des concentrations, quelques milliers de particules (de polluants dissous) sont suffisants. La dispersion est associée à un concept statistique ; ceci implique des fluctuations si la densité locale de particules est faible (c'est-à-dire en bordure du panache de pollution où les concentrations en polluants sont faibles). Cet aspect qui n'affecte pas la validité de la propagation doit être pris en compte lors de l'interprétation cartographique de l'extension du polluant.

1.2.2 - Représentation de la sorption-désorption

Pour représenter la sorption, il faut connaître (dans la gamme de concentrations observées) la relation entre la concentration dans la phase liquide et la teneur à la surface du solide. Cette loi, différente pour chaque produit, peut, en première approximation et ceci pour de nombreux composés organiques hydrophobes, être représentée par une fonction linéaire (voir le § 1.1.3 et, en particulier, l'équation (3)).

Dès lors, si l'on fait, en l'absence d'une connaissance suffisante des phénomènes, l'hypothèse que la sorption est totalement réversible et que ces deux réactions (sorption et désorption) sont instantanées, il est possible de représenter l'interaction solide-liquide par un coefficient de retard tel que :

$$R_r : 1 + \frac{\rho}{\epsilon} K_p = \frac{V}{V_p} \quad (11)$$

avec

- R_r facteur de retard
- V vitesse réelle de l'eau (vitesse moyenne de pore)
- V_p vitesse du front de pollution
(concentration = 0,5 concentration maximale)
- ρ densité du milieu poreux
- ϵ porosité effective
- K_p coefficient de partition

Connaissant le coefficient de partition du polluant, la densité et la porosité du milieu poreux, on applique donc un facteur de retard pour réduire la vitesse de propagation du polluant.

1.2.3 - Représentation de la dégradation

La cinétique de dégradation de nombreux produits organiques est une fonction exponentielle du temps (cinétique du 1er ordre) :

$$m(t) = m_0 e^{-\alpha t} \quad (12)$$

avec m_0 masse initiale du polluant
 $m(t)$ masse du polluant au temps t
 α constante de dégradation
 t temps

La dégradation peut être également exprimée sous la forme :

$$m(t) = m_0 (0.5)^{t/t_{1/2}} \quad (13)$$

avec $t_{1/2}$ durée de temps nécessaire à la disparition de la moitié de la masse du produit (demi-vie)

$$\text{On a donc } \alpha = - \frac{\text{Ln } (1/2)}{t_{1/2}} \quad (14)$$

Dans le modèle on applique ces relations à chaque particule dont la masse décroît ainsi au cours du temps.

1.2.4 - Représentation des équilibres chimiques

Pour des molécules organiques ioniques ou ionisables, ou encore dans le cas de polluants métalliques, l'environnement chimique peut avoir une forte influence sur les propriétés de sorption (ou d'adsorption dans le cas des métaux). Des variations du pH ou du Eh, la présence de complexants organiques, une compétition de différents ions vis-à-vis des sites d'adsorption, etc... peuvent rendre nécessaire un calcul de la répartition des différentes espèces chimiques au cours du temps.

Dans ce cas, il est nécessaire de procéder à chaque pas de temps et dans chaque maille à un calcul des équilibres chimiques. Chaque particule contient alors la somme des éléments chimiques qui interviennent dans la réaction et il est fait appel à un calcul de spéciation. Il s'agit alors d'un modèle couplé hydrodispersif hydrochimique dont le principe est illustré par la figure 4. Rappelons qu'il est fait l'hypothèse que les réactions chimiques sont réversibles et instantanées.

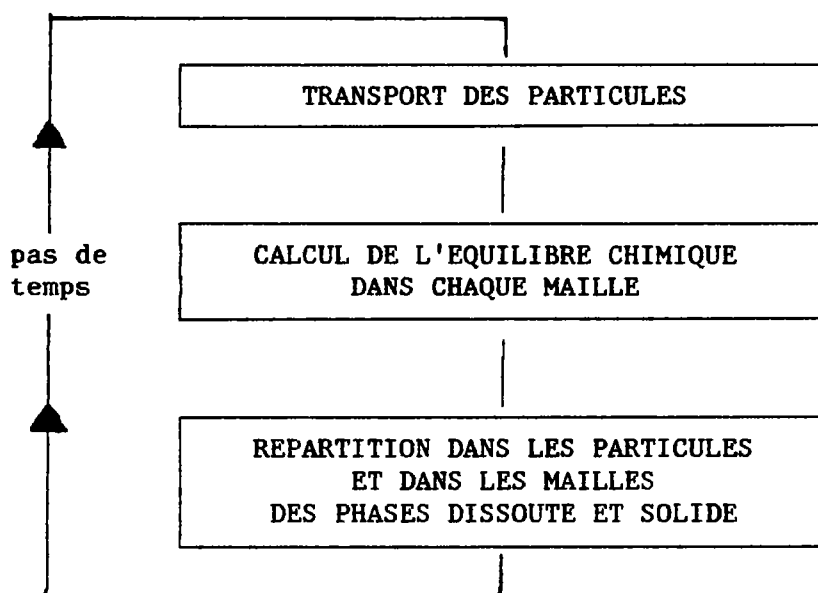


FIGURE 4 - Principe du couplage

CHAPITRE 2 - CONTRAINTES DE LA MISE EN OEUVRE D'UN MODELE DE POLLUTION

Les contraintes sont différentes selon que l'on souhaite RECONSTITUER ou PREVOIR l'évolution d'une pollution, ceci sachant qu'il s'agit très souvent de deux étapes d'une même étude.

La reconstitution va permettre d'identifier l'historique des phénomènes et des responsabilités, la prévision va s'attacher à calculer des scénarios d'extension de la pollution pour optimiser des aménagements (décontamination) ou pour évaluer les risques liés à d'autres événements (arrêt d'un pompage, crue d'un cours d'eau, pluie exceptionnelle).

Dans le premier cas, il s'agit d'une démarche de compréhension de la pollution ; dans l'autre cas, les phénomènes étant supposés connus, l'aménageur aura à sa disposition les moyens de tester plusieurs solutions techniques et de parer à d'éventuels problèmes.

2.1 - RECONSTITUTION D'UNE POLLUTION EXISTANTE

La reconstitution d'une pollution à l'aide d'un modèle mathématique se donne pour objectifs :

- la détermination de l'origine et de la cause de pollution du milieu aquifère (qui pourra servir de base à une évaluation des responsabilités) ;

mais surtout :

- la compréhension du comportement de la pollution existante (qui servira de base à la gestion future de cette contamination pour des opérations de réhabilitation du milieu naturel). On peut parler, pour cette phase, de validation *in situ* du modèle (par calage de ce modèle au moyen des données connues et des observations).

Cette reconstitution est basée sur :

- l'analyse des caractéristiques du milieu ;
- la connaissance et la compréhension des mécanismes qui contrôlent la migration du polluant ;
- la définition de l'extension de la pollution pour en prévoir l'évolution.

Les contraintes liées à l'utilisation d'un modèle dépendent en premier lieu de la connaissance du milieu et de celle des phénomènes, puis de la capacité du modèle mathématique à représenter et à restituer l'évolution de la pollution.

2.1.1 - Les données nécessaires

Les données à acquérir concernent à la fois le milieu et les phénomènes. Elles sont très nombreuses et se rattachent aux caractéristiques du polluant et à la circulation des eaux souterraines.

Les tableaux 1a et 1b donnent une liste des données à acquérir avec des exemples soulignant d'éventuelles difficultés lors de leur acquisition.

Il est évident que de nombreuses données relatives au milieu resteront inconnues ou inaccessibles ; l'absence de données est une contrainte qui devra être résolue en émettant certaines hypothèses. Ces hypothèses sont attachées à une probabilité ou à une étude de sensibilité (lors de l'étalonnage du modèle).

Les phénomènes qui contrôlent la migration d'une pollution sont assez bien identifiés (aspect qualitatif) ; par contre, leur quantification nécessitera encore longtemps des essais en laboratoire ou *in situ*.

2.1.2 - La modélisation

Les modèles sont basés sur :

- l'existence de lois physiques et chimiques décrivant les phénomènes ;
- la possibilité de représenter des phénomènes présentant des disparités d'échelle de temps et d'espace, dans un modèle mathématique.

La fiabilité des outils est mise en évidence par des tests de sensibilité à chaque étape de la modélisation :

Connaissance du milieu	Connaissance des phénomènes/concepts
<u>1 - Localisation - origine</u> * Sources de pollution multiples ou mal individualisées (remblais et sols contaminés) * Présence de "sources chimiques" en interférence (stations d'épuration, stockages de sel de déneigement, autres pollutions...) * Concept de risque industriel (ex. : usine de solvant et de colorant sur le même site, produits créés lors d'incendies...)	
<u>2 - Liste et propriétés des produits</u> * Inventaire historique des produits fabriqués et stockés, des résidus de fabrication et des produits intermédiaires * Inventaire des procédés de fabrication : utilisation de solvants, catalyseurs, etc... * Propriétés chimiques de base : solubilité, miscibilité, densité, dégradation, viscosité, réactions chimiques, méthode d'analyse appropriée... * Détermination des interactions entre phases (sorption-désorption), complexation, peptisation, précipitation... (Ces tests sont réalisés avec des échantillons de sols : batch ou colonne)	
<u>3 - Extension et historique de la source</u> * Pollution chronique et/ou accidentelle (mode d'évacuation des déchets, déversement, rupture de cuve, stockage en bassin, en vrac, en fûts, pollution suite à un arrêt de pompage industriel...) * Mode d'introduction dans la nappe - migration rapide par densité (+ solubilisation lente) - stockage dans la zone non saturée (pollution lors de hautes eaux de nappe) - solubilisation par la pluie (terril, stockage de surface) * Evaluation des quantités déversées et extension - extension de la pollution (échantillonnage sur piézomètres et forages) + carottage d'échantillons d'aquifère * Constitution du signal - propriétés physico-chimiques des émulsions - propriétés chimiques des eaux de lessivage (nappe, rivière, pluie)	
<u>4 - Comportement hydrodynamique de la nappe</u> * Définition des conditions aux limites (substratum, toit de la nappe, condition de potentiel ou de débit : rivière, plan d'eau, pluie efficace) Les échanges nappe-rivière peuvent être difficiles à évaluer dans l'espace et dans le temps : - présence de zones inondables - recalibrage, curage de cours d'eau - évolution du colmatage * Reconstitution de la piézométrie et vitesses de nappe - historique des niveaux d'eau de nappe (nécessité d'un réseau de piézomètres bien réparti dans l'espace) - historique des prélèvements d'eau sur tous les champs captants - répartition des perméabilités dans l'espace (selon la verticale si nécessaire) * Historique d'aménagement - création de voile étanche, de rideau de palplanches, d'aménagements souterrains (parking, métro) - création de réseaux de drainage, de canaux	
<u>5 - Propriétés du milieu aquifère</u> * Propriétés physico-chimiques du substrat et mécanismes qui contrôlent la chimie naturelle des eaux (Problème de la variabilité dans l'espace) - composition chimique, minéralogique, paramètres physiques : température * Dispersion cinématique Mesure in situ de la dispersion et de la porosité par traçage * Géométrie de l'aquifère (Substratum incliné, vallonné : pièges, milieu stratifié, lenticulaire...) * Mécanismes d'échange avec le solide - sorption : identification de la nature de la surface où peut se fixer le polluant (argiles, oxydes, fraction de carbone organique) réversibilité et cinétique - précipitation/dissolution (co-précipitation) * Propriétés des zones de transition (sols pédologiques, filtration dans berges, frange capillaire...)	

TABEAU 1a - Exemples de données à acquérir pour l'étude d'une pollution

**TABEAU 1b - Liste optimale des paramètres biogéochimiques
concernant le(s) polluant(s) et le milieu aquifère**

Données physico-chimiques sur le polluant	- Solubilité, densité, viscosité - Constante de Henry - K_{ow} - Indice de connectivité - Forme rejetée : mélange aqueux, phase organique non miscible - K_p (si disponible ?)
Données sur les sols	- Fraction de carbone organique à différentes profondeurs - Surface spécifique à différentes profondeurs - Porosité, densité - Concentration du polluant (avant l'accident ou dans une zone proche non contaminée) à différentes profondeurs (niveau du bruit de fond local, par type de lithologie)
Données sur la nappe	- Physico-chimie complète (pH, Eh, O_2, NO_2, NO_3, NH_4, PO_4, Fe, Mn, cations et anions majeurs, carbone organique total dissous, micropolluants organiques GC/MS)
Données sur la sorption du contaminant	- Coefficient de distribution observée sur le terrain ou mesuré en laboratoire - Réversibilité de l'adsorption
Données sur la dégradation	- Demi-vies suite à la dégradation physico-chimique ou biologique - Densité de bactéries dans le milieu concerné - Espèces de bactéries dans le milieu concerné - Substrats organiques dans le milieu concerné disponibles pour la croissance bactérienne - Exigences alimentaires des bactéries présentes

- hydrodynamique (représentation de la piézométrie) ;
- hydrodispersive (représentation du cheminement des particules d'eau) ;
- hydrobiogéochimique (représentation des interactions biogéochimiques).

La modélisation de ces trois étapes est à conduire aussi loin que possible pour une évaluation fiable des phénomènes qui contrôlent la pollution.

La sensibilité des facteurs qui permettent une représentation fiable d'une pollution fait l'objet du tableau 2.

Phénomènes	Exemple de facteur	Résultat du modèle affecté par le phénomène	Niveau de sensibilité des modèles
Hydro-dynamique	Echange nappe/rivière Débit de pompage inconnu	Trajectoire	10 % de la distance parcourue
Hydro-dispersion	Porosité Dispersivité	Vitesses de propagation* Concentrations du soluté*	Un ordre de grandeur
Chimie	Sorption Dégradation	Vitesses de propagation* Concentrations du soluté*	Plusieurs ordres de grandeur (10^n)

* Temps d'arrivée au captage et concentration dans l'eau captée

TABEAU 2 - Incertitude sur les phénomènes et répercussion sur la modélisation

2.2 - PREVISION DE L'EVOLUTION D'UNE POLLUTION

Typiquement, cette application est mise en oeuvre :

- à l'issue de la reconstitution d'une pollution existante ;
- à titre de prévention (simulation prévisionnelle d'un accident, d'un futur stockage) ;
- en l'absence de tout historique et donc à partir d'un état détaillé de la pollution reconnue.

Les principaux objectifs sont :

- la limitation de la pollution pour d'abord éviter son aggravation puis réduire la contamination ;
- la conduite d'une décontamination (tests sur modèle de plusieurs solutions techniques) ;
- la gestion d'un champ captant.

2.2.1 - Les données nécessaires

L'acquisition des données et la compréhension des mécanismes décrits dans le chapitre précédent sont transposables :

- liste et propriétés des produits,
- extension de la pollution,
- propriétés du milieu aquifère,
- comportement hydrodynamique de la nappe.

Il reste à acquérir ou calculer les données prévisionnelles dont une liste (non exhaustive) est présentée dans le tableau 3. Certaines données peuvent être acquises *in situ*, d'autres seront obtenues par calcul statistique ou par la connaissance de milieux hydrogéologiquement similaires.

Nature	Exemples
Localisation des aménagements et pollutions	Inventaire des industries pour lesquelles une pollution peut fixer ou remobiliser la contamination actuelle
Modification de la piézométrie	Lâcher de barrage, niveau de plan d'eau, arrêt de pompage, pluie, crues, étiage-moyennes eaux, colmatage de cours d'eau, limite de zones inondables
Modification de l'hydrogéochimie	Eutrophisation d'un cours d'eau, fonte d'un stock neigeux (acide), milieu qui devient réducteur par déficit d'oxygène (consommation lors de dégradation bactérienne sans fourniture équivalente à travers la zone non saturée), introduction de produits peu polluants mais modifiant la solubilité du polluant à étudier (effet de cosolvant)

TABEAU 3 - Données prévisionnelles à acquérir

2.2.2 - La modélisation

La modélisation de l'évolution de la pollution peut être une simple prévision des concentrations du polluant dans la nappe ou sur un pompage. Elle permet également de tester différentes solutions techniques pour circonscrire le polluant (pompage, voile étanche, fixation chimique...) ou décontaminer l'aquifère (remise en solution et extraction).

La modélisation permettra l'implantation des ouvrages puis le suivi des opérations ; elle permettra par la suite la gestion du champ captant.

2.3 - ACQUISITION DES DONNEES NECESSAIRES

Les différentes techniques d'acquisition des données nécessaires à l'utilisation du modèle SESAME sont illustrées dans un autre rapport par un exemple concret de pollution de nappe (Bourg et al., 1989).

On y verra que les paramètres les plus aisément disponibles (la piézométrie) sont parmi les plus sensibles et ne permettent pas forcément de reconstituer la propagation d'une pollution existante. Il est ainsi clairement démontré que les variations (saisonnnières ou autres, notamment lors du passage de la nappe sous une rivière ou en présence de prélèvements importants mais variables dans le temps) de piézométrie depuis la date d'introduction du polluant dans la nappe peuvent avoir des répercussions significatives sur la direction (longitudinale) de la propagation du panache de pollution.

La modélisation hydrodispersive nécessiterait des opérations de traçage, ce qui est difficilement réalisable lorsque le système étudié dépasse l'échelle hectométrique. On peut cependant profiter des connaissances sur la porosité cinématique et les dispersivités longitudinale et transversale des milieux aquifères alluvionnaires.

En ce qui concerne le comportement chimique, il faudrait en toute rigueur conduire des expériences de sorption/désorption en présence de solides de l'aquifère prélevés dans différents niveaux (perméables et moins perméables, les premiers contrôlant le transport et les seconds contrôlant les interactions solide-liquide), ainsi que des expériences de dégradation (dans

les conditions du milieu et ceci avec et sans microflore endogène). Ces expériences sont particulièrement nécessaires lorsque l'on désire prévoir l'évolution d'une pollution, en l'absence de calage préalable du modèle lors de la reconstitution d'une pollution existante. Lorsque ce calage préalable est possible, pour le réaliser on peut en première approche essayer d'utiliser les lois générales présentées aux § 1.1.3, 1.2.2 et 1.2.3. Cette technique, *utilisée avec précaution*, peut fournir une compréhension certainement très réaliste d'une pollution (Bourg et al., 1989). Mais il faut faire attention à l'extension à des fins prévisionnelles d'un modèle ainsi calé, en particulier si la reconstitution implique la dégradation (qu'elle soit chimique ou biologique). L'échelle de temps de la prévision calculée ne doit pas dépasser l'échelle de temps de la période de calage.

CHAPITRE 3 - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

3.1 - LE MODELE DE POLLUTION

Les modèles de pollution peuvent être de deux natures :

- le modèle empirique, basé essentiellement sur des cas réels. Le calage est réalisé à partir d'observations, sans la nécessité de comprendre ou même de connaître les mécanismes impliqués. Si ce type de modèle peut avoir une utilisation pratique pour certains types de situation, il n'est en tout cas pas extrapolable à une utilisation prédictive ;
- le modèle conceptuel, basé essentiellement sur la définition des phénomènes impliqués. Ce type de modèle peut être très bien défini à l'échelle de la percolation à travers une colonne de sol ou de sédiment. La difficulté consiste en l'extrapolation de cette modélisation à l'échelle d'un champ captant avec toutes ses hétérogénéités et avec une dimension temporelle souvent bien supérieure.

En pratique, pour les polluants organiques hydrophobes, le modèle le plus efficace est certainement un modèle conceptuel, calé de manière empirique (Bourg et al., 1989).

3.2 - RECONSTITUTION D'UNE POLLUTION EXISTANTE

Les problèmes de la reconstitution d'une pollution existante résident principalement dans sa dimension temporelle, le **passé**. Même si l'on dispose d'un état des lieux complet (nombreux piézomètres, échantillons de solides d'aquifère) à un instant donné et d'une connaissance parfaite (qualitativement comme quantitativement) des phénomènes hydrauliques de ce milieu et des phénomènes physiques et chimiques de ce type de polluant, en relation avec ce milieu, il est en général peu probable d'obtenir une reconstitution complète de la pollution. On peut arriver à une identification conditionnelle des lieux possibles d'introduction du polluant dans le milieu (c'est-à-dire sur une trajectoire) et des quantités probables introduites dans le milieu.

Il faut séparer la reconstitution en deux inconnues :

- le lieu de la source de pollution : des incertitudes sur les variations possibles de piézométrie durant la migration du panache de polluant (par exemple, au passage sous une rivière soumise à des crues) peuvent entraîner une incertitude sur la reconstitution des lignes de courant ;
- la vitesse de propagation longitudinale du panache de pollution : à l'heure actuelle, la connaissance fine des processus (rétention et sa réversibilité, dégradation) est encore incomplète.

En pratique, on dispose le plus souvent d'un assemblage hétéroclite de données diverses obtenues dans le passé. Elles sont partielles car elles ont été obtenues pour des raisons diverses, souvent sans rapport avec la pollution à étudier. Il faut donc dépouiller ces données et les utiliser au mieux, sachant qu'elles peuvent être de fiabilité très hétérogène (en particulier, pour les méthodes de prélèvement, de conservation et d'analyse des micropolluants organiques).

Cette phase est pourtant essentielle, même si en fait l'objectif de l'étude est seulement à des fins prévisionnelles (cas du pollueur bien identifié, par exemple).

Le tableau 4 présente un organigramme général de la reconstitution d'une pollution.

3.3 - PREVISION DE L'EVOLUTION D'UNE POLLUTION

Pour l'aspect prévisionnel, c'est-à-dire le réel outil de gestion d'une pollution, la modélisation a pour objectif de donner une réponse fiable et non pas une réponse exacte. C'est la notion de tendance et d'ordre de grandeur qui doit tempérer le résultat brut. La fiabilité sera d'autant plus grande que le modèle aura bénéficié d'un calage de qualité sur la reconstitution de la pollution passée (et ceci en particulier sur la notion de vitesse de propagation longitudinale du panache de pollution).

TABLEAU 4 - Reconstitution d'une pollution existante

ORGANIGRAMME GENERAL

- 1 - Localisation de la pollution et de son environnement (incendie, existence de solvants).
- 2 - Liste et propriétés des produits : solubilité, viscosité, dégradation, réactions chimiques, test de sorption et désorption avec échantillons de sol et colonne en laboratoire.
- 3 - Extension et historique de la source : fûts enterrés, terril, stock dans la zone non saturée, migration par densité en profondeur, carottage d'échantillon....
- 4 - Comportement hydrodynamique de la nappe et son historique : piézométrie, vitesse de nappe, échanges nappe-rivière (comportement actuel, variations possibles dans le passé).
- 5 - Propriétés du milieu aquifère : minéralogie, capacité d'échange, fraction de carbone organique, dispersion et porosité cinématique par traçage.
- 6 - Modélisation hydrodynamique (piézométrie).
- 7 - Modélisation hydrodispersive (cheminement des particules d'eau : utilisation des substances non réactives associées à la pollution).
- 8 - Modélisation hydrobiogéochimique (sorption, dégradation).
- 9 - Modélisation simultanée des trois phénomènes (6, 7 et 8) : hydrogéochimie, test de sensibilité et calage avec les évolutions de concentrations sur piézomètres.

Il est clair que l'évolution d'une pollution (évolution naturelle, c'est-à-dire sans intervention technique, ou évolution provoquée, soit par pompage simple, soit par pompage accompagné d'une intervention chimique) pourra servir à caler le modèle. Cette connaissance pourra servir à affiner l'utilisation du modèle dans la situation donnée ou encore à augmenter l'expérience du modélisateur pour de futures utilisations.

Le tableau 5 présente un organigramme général pour la prévision de l'évolution d'une pollution.

3.4 - LE MODELE COMME OUTIL DE COMPREHENSION DES PHENOMENES CONTROLANT LA MIGRATION DES POLLUANTS ORGANIQUES

Lorsque le calage du modèle ne permet pas de reconstituer une pollution passée ou existante, les objectifs changent et la construction du modèle a pour intention la COMPREHENSION. Il est alors nécessaire de reprendre le processus de *validation*.

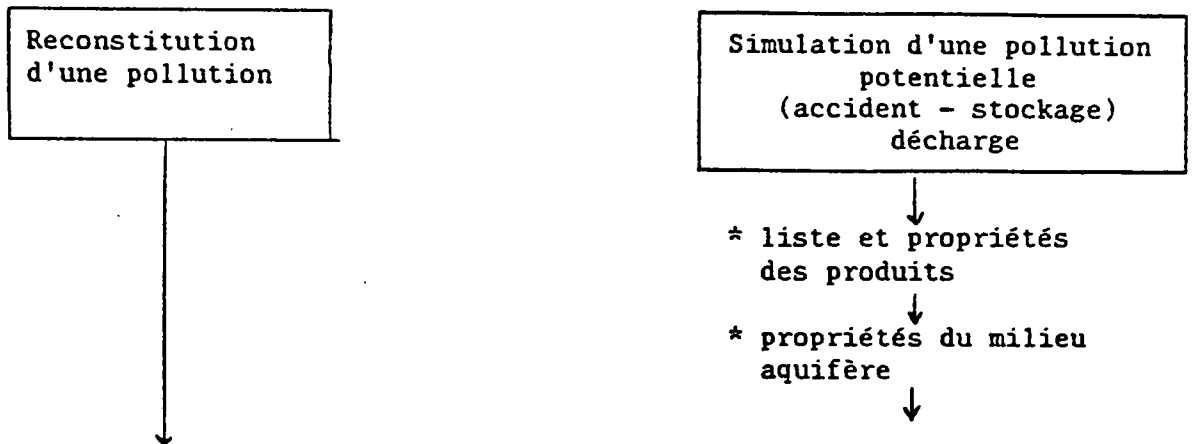
3.4.1 - Validation du modèle conceptuel

Le modèle conceptuel correspond à la description des phénomènes jugés prépondérants ; il faut donc décrire les mécanismes le plus fidèlement possible sachant que le modèle devra s'adapter aux autres phases de la modélisation (acquisition des données, description mathématique, etc...).

Par exemple, on peut omettre une source de polluant (dégradation d'un produit accessoire en un polluant toxique), ou bien poser l'hypothèse que les réactions sont instantanées et réversibles (ceci plus souvent par manque de données que par connaissance approfondie des phénomènes) : lorsque l'eau s'écoule lentement (cas de nombreux aquifères), on peut probablement considérer en première approximation que les réactions chimiques sont instantanées par rapport au mouvement de l'eau au travers des pores du milieu. Mais en est-il de même de la réversibilité ?

TABLEAU 5 - Prévision de l'évolution d'une pollution

ORGANIGRAMME GENERAL



- 1 - Comportement hydrodynamique prévisionnel de la nappe -crue, étiage, curage de cours d'eau, modification des régimes de pompage dans un champ captant-.
- 2 - Comportement hydrochimique prévisionnel de la nappe (modifications chimiques des eaux à l'entrée du système : eutrophisation, pluies acides, eaux contenant des solvants...).
- 3 - Inventaire des solutions techniquement et économiquement réalisables (pompage, voile étanche, injection : solvants, complexants).
- 4 - Modélisation de l'hydrodynamique + hydrodispersion + hydrochimie :
 - test des solutions techniques (pompage, traitements chimiques, etc...),
 - prévision à long terme de l'évolution.

3.4.2 - Validation du modèle formel

Il s'agit de la *représentation* des phénomènes décrits, par un algorithme mathématique et un langage informatique. La validation est donc une VERIFICATION de la cohérence interne du modèle :

- bilan des variables, tests de convergence,
- comparaison avec des solutions analytiques dans des cas simples,
- comparaison avec d'autres modèles,
- définition des limites d'utilisation.

Cette phase doit être réalisée après l'écriture du programme. Le niveau de fiabilité peut être élevé ; toutefois la correction d'erreurs détectées à l'usage est une opération de maintenance inévitable.

3.4.3 - Validation expérimentale

Cette phase comprend deux thèmes :

- la confirmation de l'accessibilité et la fiabilité des données mesurées ;
- la mise en oeuvre d'expériences ou d'observations qui devront être reproduites par le modèle.

Elle implique une étude de SENSIBILITE, c'est-à-dire les effets causés par une modification des paramètres d'entrée du modèle sur les résultats.

La validation expérimentale est bien sûr une des bases d'un protocole de *recherche* ; elle sera à l'origine de nouveaux modèles conceptuels, mais son aspect technologique est important pour l'acquisition économiquement opérationnelle de données simples et fiables.

3.4.4 - Validation opérationnelle

La validation opérationnelle est la capacité de répondre efficacement aux problèmes concrets posés lors d'une pollution ; mais il faut y ajouter la capacité d'extrapolation.

La mise en oeuvre du modèle est appliquée à un cas précis dans le milieu naturel ; l'extrapolation doit être possible dans le temps et aussi dans l'amplitude des mécanismes physico-chimiques servant notamment à la dépollution. Ce dernier point est abordé avec une grande attention en regard de la faible expérience actuelle.

En conclusion, on voit que le modèle n'est pas seulement un outil de gestion (reconstitution ou prévision), mais simultanément un outil de recherche permettant la compréhension des phénomènes.

CONCLUSION

Une méthodologie d'étude et de modélisation d'une pollution d'un champ captant par des produits organiques hydrophobes est développée.

L'importance des phénomènes physico-chimiques comme la sorption ou biologiques comme la dégradation est à souligner. Il existe très peu d'observations dans le milieu naturel et, de ce fait, un modèle de propagation de polluants organiques s'avère être aujourd'hui un outil de recherche autant que de "gestion" de la pollution identifiée sur le terrain.

Les modèles accessibles -à l'heure actuelle- à des spécialistes nécessitent des contrôles importants avec une validation des phénomènes par des expériences en laboratoire et in situ. En ce qui concerne les opérations de calage (utilisation d'un modèle pour une application), une bonne compréhension de l'historique de la piézométrie, une bonne connaissance des mécanismes biogéochimiques dans le milieu poreux sont indispensables.

A ces remarques près, l'application de la méthodologie (Bourg et al., 1989) montre combien la modélisation de pollutions organiques a un futur prometteur en tant qu'outil de gestion.

La modélisation de transferts de polluants est soumise à deux contraintes principales :

- la connaissance de l'historique des écoulements d'eau (reconstitution d'une pollution) et la prévision des écoulements futurs (prévision de la propagation d'une pollution). Le modèle SESAME est très sensible à la piézométrie utilisée et à la localisation de l'introduction du polluant dans le milieu poreux ;
- la connaissance des phénomènes biogéochimiques de rétention et de dégradation du polluant. L'absence d'une quantification précise de ces phénomènes dans les milieux naturels et donc d'une validation expérimentale constitue une des limitations à l'utilisation du modèle.

Par exemple, il y a trop peu de données concernant l'adsorption des produits organiques dans les alluvions car les mesures sont généralement faites sur l'eau. La dégradation qui est un facteur potentiellement prépondérant dans le milieu naturel, voire même une technique de décontamination, est quasi inconnue. Ces thèmes devront constituer un axe de recherche prioritaire dans les prochaines années.

Dans de nombreux cas, ces imprécisions peuvent être contournées par une analyse de sensibilité, c'est-à-dire que l'on réalise des simulations avec les valeurs extrêmes (ou probables) des paramètres (écoulements, rétention, dégradation). L'analyse et la comparaison des différents résultats peuvent permettre de prendre des décisions avant même l'acquisition de données complémentaires (Bourg et al., 1989).

Sans rappeler la liste complète des données à acquérir lors d'une pollution, nous insisterons sur :

- l'analyse complète de tous les produits en présence dans l'eau et dans les sédiments (importance de l'effet de cosolvant sur la mobilité d'un polluant organique plus soluble dans l'eau) ;
- la mesure in situ de la vitesse de l'eau et des paramètres de dispersion par traçage.

Ces informations devraient permettre l'utilisation d'un modèle de propagation de polluants organiques en tant qu'outil décisionnel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALBERTSEN, M. & MATTHESS, G., 1978.- Ground air measurements as a tool for mapping and evaluating organic pollution zones.- Proc. Int. Symp. on Ground Water Pollution by Oil Hydrocarbons, Int. Assoc. Hydrogeologists, Prague.
- BOURG, A., JEAN, P., DEBUISSON, J. & GADALIA, A., 1989.- Prévision par modélisation des transferts de micropolluants organiques dans un champ captant.- En préparation.
- BOURG, A. & SAUTY, J.P.- Can the distribution coefficient (K_d) concept account successfully for the adsorption of pollutants in hydrodynamic transfer models ? Proc. "Internat. Conf. on Vulnerability of soils and groundwater to pollutants", Noordwijk aan Zee, Netherlands, W. van Duijvenbooden and H.G. van Waegeningh, eds., Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, The Hague, pp. 911-921.
- BOUWER, E.J., 1983.- Laboratory and field evidence for transformations of trace halogenated organic compounds.- In : Preprint Extended Abstract, Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. 23(2) : 291-293.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E. & SCHMEDDING, D.W., 1983.- Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic-matter and water.- Env. Sci. Technol., 17, 227-231.
- DREVER, J.I., 1988.- The Geochemistry of Natural Waters, 2ème édition.- Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 437 p.
- KOOPER, W.F., VAN DER MEIJDEN, A.M. & DRIESSEN, A.P.T., 1987.- Soil quality standards and the chemical physical equilibrium between soil and groundwater.- Proceedings of "Vulnerability of soil and groundwater to pollutants", International Conference, W. Van Duijvenbooden & H.G. Van Waegeningh, Eds., pp. 1037-1048.
- LAMBERT, S.M., 1967.- Functional relationship between sorption in soil and chemical structure.- J. Agr. Food Chem., 15, 4, 572-576.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F. & ROSENBLATT, D.H., 1982.- Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill, Toronto.
- MACKAY, D. & LEINONEN, P.J., 1975.- Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere.- Environ. Sci. Technol., 9(8), 1178-1180.
- MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V. & CHERRY, J.A., 1985.- Transport of organic contaminants in groundwater.- Environ. Sci. Technol., 19, 5, 384-392.
- MARINUCCI, A.C. & BARTHA, R., 1979.- Biodegradation of 1,2,3 - and 1,2,4-trichlorobenzene in soil and in liquid enrichment culture.- Appl. Environ. Microbiol., 38(5), 811-817.

- NEILSON, D.M., 1982.- In : "Proceedings of the second national symposium on aquifer restoration and ground water monitoring".- National Water Well Association, 58-68, 69-77, 335-338.
- PRICKETT, T.A., NAYMIK, T.G. & LONNQUIST, C.G., 1981.- A "Random walk" solute transport model for selected groundwater quality evaluations.- Illinois State Water Survey, Bull. 65, 103 p.
- REARDON, E.J., 1981.- Kd's - Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant migration ? Groundwater, 19, 3, 279-286.
- REINHARD, M., GOODMAN, N.L. & BARKER, J.F., 1984.- Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes.- Environ. Sci. Technol., 18, 953-961.
- SABLJIC, A., 1984.- Prediction of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology.- J. Agr. Food Chem., 32, 243-246.
- SABLJIC, A., 1987.- On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure : application of molecular topology model.- Environ. Sci. Technol., 21, 358-366.
- SAUTY, J.P., 1987.- Utilisation des traceurs pour définir les périmètres de protection. 2. Prise en compte des transferts hydrodispersifs dans l'interprétation des traçages et la délimitation des périmètres.- Rapport BRGM 87 SGN 287 EAU, 109 p.
- SCHWILLE, F., 1981.- In : Quality of groundwater".- Van Duivenbooden, W. et al., Eds, Elsevier, Amsterdam, 451-463.
- TINSLEY, I.J., 1979.- Chemical Concepts in Pollutant Behavior.- Wiley-Interscience, New York.

