

---

# Guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée »

---

Caphéine : CAractérisation des  
PHEnomènes de transfert en zone  
INsaturée des Eléments traces

---

Mars 2012

---

Ce guide a été rédigé dans le cadre du projet CaPhéInE financé par l'Ademe et réalisé en partenariat par le BRGM, l'INERIS, EDF et le CEA :



Coordinateur du projet : Valérie Guérin (BRGM)

Rédacteurs :

- Geoffrey Boissard (BRGM),
- Fabien Decung (EDF).

Ont également collaboré à ce guide :

- Sandra Béranger, Nolwenn Croizet, Marc Parmentier et Arnault Lassin (BRGM),
- Julien Michel (INERIS),
- Christophe Tiffreau, Ingmar Pointeau et Xavier Coulet (CEA).

Ce guide a bénéficié de la relecture critique d'un groupe d'utilisateurs constitué de :

- Sébastien Kaskassian (BURGEAP),
- Patrick Suire (ANTEA),
- Bruno Dubéarnès (EauGéo),
- Hélène Roussel (Ademe),
- Gaël Bellenfant (BRGM/DPSM).

# Sommaire

---

<b>1</b>	<b><i>Introduction.....</i></b>	<b>9</b>
1.1	<b>Problématique, contexte .....</b>	<b>9</b>
1.2	<b>Objectifs et livrables du projet CAPHEINE.....</b>	<b>10</b>
1.3	<b>Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie .....</b>	<b>10</b>
1.4	<b>Limites du guide .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b><i>Méthodologie proposée .....</i></b>	<b>13</b>
2.1	<b>Méthodologie générale de modélisation .....</b>	<b>13</b>
2.1.1	Conceptualisation.....	14
2.1.2	Choix de l’outil .....	15
2.1.3	Construction du modèle .....	15
2.1.4	Calage et validation.....	16
2.1.5	Etude de sensibilité .....	16
2.1.6	Exploitation du modèle.....	17
2.2	<b>Proposition d’une approche graduée selon l’objectif.....</b>	<b>17</b>
2.2.1	Evaluation des risques vis-à-vis de la ressource en eau .....	18
2.2.2	Compréhension des phénomènes .....	23
2.3	<b>Critères de choix des modèles (Kaskassian et al. 2009) .....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b><i>Modélisation des écoulements dans la zone non saturée .....</i></b>	<b>27</b>
3.1	<b>Paramètres d’entrée nécessaires.....</b>	<b>27</b>
3.1.1	Caractéristiques du milieu poreux.....	27
3.1.2	Conditions initiales et aux limites.....	28
3.2	<b>Intérêts .....</b>	<b>30</b>

<b>3.3</b>	<b>Contraintes et limites .....</b>	<b>32</b>
3.3.1	Contraintes numériques .....	32
3.3.2	Difficultés liées à l'acquisition des données d'entrées .....	33
3.3.3	Prise en compte des transferts dans la zone racinaire .....	34
3.3.4	Difficulté de la prise en compte des phénomènes d'hystérèse.....	35
<b>4</b>	<b>Modélisation du transport dans la zone non saturée.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Paramètres d'entrée nécessaires .....</b>	<b>37</b>
4.1.1	Transport.....	37
4.1.2	Réactivité chimique .....	38
<b>4.2</b>	<b>Intérêts .....</b>	<b>40</b>
4.2.1	Intérêt de l'approche empirique .....	42
4.2.2	Intérêt de l'approche mécanistique .....	42
4.2.3	Prise en compte de l'influence de la microflore du sol.....	43
4.2.4	Prise en compte de la volatilisation.....	44
4.2.5	Prise en compte des modifications des paramètres d'écoulement en relation avec les réactions chimiques.....	44
4.2.6	Transport particulaire (Kaskassian et al., 2009) .....	45
<b>4.3</b>	<b>Contraintes et limites .....</b>	<b>45</b>
4.3.1	Contraintes numériques .....	45
4.3.2	Difficultés liées à l'acquisition des données d'entrée.....	47
4.3.3	Effet d'échelle.....	47
4.3.4	Limites de l'approche empirique .....	48
4.3.5	Limites de l'approche mécanistique .....	48
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>Références .....</b>	<b>55</b>

## Liste des annexes

A. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des écoulements en ZNS .....	60
B. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des transferts en ZNS .....	62
C. Méthodes inverses, sensibilité des paramètres et incertitudes .....	64
D. Validation du modèle.....	70
E. Théorie du $K_D$ (Bataillard et al., 2008) .....	72
F. Principaux formalismes utilisés en modélisation géochimique vus au travers de l'exemple de PHREEQC.....	74
G. Outils de modélisation disponibles.....	78
H. Fiches techniques de plusieurs outils de modélisation (Le Guern et al., 2012) .....	91
I. Formalisation mathématique des écoulements en ZNS.....	98
J. Principales lois de rétention (Source : Thiéry, 1996) .....	99
K. Principales lois de perméabilité (Source : Thiéry, 1996).....	104
L. Formalisation mathématique du transport en ZNS .....	112

# Illustrations

---

## Liste des figures

Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE .....	11
Figure 2 : Principales étapes de modélisation et lien avec les autres guides.....	14
Figure 3 : Méthodologie graduée selon l'objectif .....	18
Figure 4 : Logigramme de sélection du modèle physique et de l'outil de modélisation (Kaskassian et al. 2009) .....	25
Figure 5 : a) Modèle hydrodynamique ZNS/ZS et b) Propagation du bulbe d'humidité au droit de l'infiltromètre avec formation d'un dôme .....	31
Figure 6 : Schéma d'une colonne de sol non saturé - Teneur en eau $\theta$ et conductivité hydraulique K en fonction de la pression h (s indique l'état à saturation) (Chen et al., 2002).....	34
Figure 7 : Modèle de transfert en ZNS/ZS : lessivage du traceur au droit de l'infiltromètre (Site N°4) .....	41

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres d'entrée nécessaires selon les différents niveaux considérés .....	52
---	----

# Acronymes

---

DSA : Direct Substitution Approach

ETM : Eléments traces minéraux

L : Liquide

S : Solide

SIA : Sequential Iterative Approach

SNIA : Sequential Non Iterative Approach

UIOM : Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères

ZNS : Zone non saturée

ZS : Zone saturée

## Symboles

---

$C_{ea}$	concentration dans l'eau des pores atteignant la nappe [ $ML^{-3}$ ]
$C_{dissous}$	concentration dans l'eau des pores de la zone contaminée [ $ML^{-3}$ ]
$C_r$	nombre de Courant [-]
$d_v$	épaisseur totale de la zone non saturée [L]
$d_{vc}$	épaisseur de la zone contaminée [L]
$F$	flux massique surfacique de polluant atteignant la nappe [ $ML^{-2}T^{-1}$ ]
$h$	pression de l'eau dans le sol [L]
$I$	infiltration efficace annuelle [ $LT^{-1}$ ]
$K_D$	coefficient de partition Liquide /Solide [ $L^3M^{-1}$ ]
$K$	conductivité hydraulique [ $LT^{-1}$ ]
$K_s$	conductivité hydraulique à saturation [ $LT^{-1}$ ]
$P_e$	nombre de Péclet [-]
$R_f$	facteur de retard [-]
$v$	vitesse de transport du polluant dans la zone non saturée [ $LT^{-1}$ ]
$\theta$	teneur en eau volumique [-]
$\theta_r$	teneur en eau résiduelle [-]
$\theta_s$	teneur en eau à saturation [-]
$\theta_v$	teneur en eau volumique moyenne [-]

# 1 Introduction

## 1.1 Problématique, contexte

---

En France, la décision d'intervenir sur un site pollué et le choix des moyens à mettre en œuvre sont fonction du contexte environnemental, de la nature de la pollution et des risques résultants pour l'Homme et les ressources en eau. Actuellement la majorité des études évaluant les risques de contamination des eaux souterraines ne prennent pas en compte la spécificité de la zone non saturée.

Dans le cas des éléments traces minéraux (ETM), les mécanismes qui contrôlent leur mobilité sont variables dans le temps et dans l'espace : ils sont fortement liés aux conditions physico-chimiques du milieu et donc à ses changements. Selon les conditions, le transfert des polluants vers les couches plus profondes et les nappes souterraines peut être facilité ou inhibé. De même, une éventuelle immobilisation des polluants dans les couches superficielles peut être réversible. Si ces mécanismes sont mal compris, le potentiel de risque d'un site peut être mésestimé.

Dans ces conditions, dans les études d'impact, on considère que la totalité des éléments lixiviables parvient à la nappe, ignorant alors le rôle potentiellement « protecteur » de la ZNS vis-à-vis des eaux souterraines, ce qui peut engendrer des travaux de réhabilitation coûteux et disproportionnés.

La compréhension des phénomènes chimiques et hydriques qui caractérisent la zone non saturée (ZNS) présente donc un grand intérêt pour appréhender plus finement le risque à plus ou moins long terme pour les eaux souterraines. L'incidence des usages actuels du site sur la capacité d'émission de contaminants de la source doit être caractérisée et complétée par une étude prenant en compte les possibles changements d'usage, et/ou les modifications physico-chimiques éventuelles ultérieures du site d'étude, qui peuvent influencer sur la mobilité des polluants. Cette anticipation requiert très généralement l'établissement de modèles de fonctionnement.

Cependant, les processus qui gouvernent le devenir des ETM en zone non saturée sont complexes et nombreux. Par conséquent, la modélisation de ces phénomènes qui permettrait d'anticiper les effets d'un changement d'usage sur la mobilité des ETM, demande l'acquisition d'un nombre suffisant de données hydriques et chimiques. Compte tenu des coûts financiers importants de leur acquisition et de leur exploitation, il convient d'être particulièrement pertinent lors de la définition des caractérisations à mettre en œuvre.

## 1.2 Objectifs et livrables du projet CAPHEINE

---

Le projet **CAPHEINE** vise à mettre à disposition une **méthodologie permettant de préciser les contextes (typologie des sites, polluants, géologie et hydrologie) dans lesquels il est utile de prendre en compte la zone non-saturée du site dans l'évaluation des risques pour la ressource en eau.**

Le projet a permis d'élaborer trois guides techniques qui proposent plusieurs méthodes permettant d'améliorer la connaissance du fonctionnement du système. Ainsi, les paramètres à acquérir du point de vue hydrologique et chimique et les méthodes disponibles pour acquérir ces paramètres sont détaillés dans deux guides :

- la caractérisation de la mobilité des ETM est abordée dans le guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » (Bataillard *et al.*, 2012) ;
- pour les paramètres hydriques, on se reportera au guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée » (Guérin *et al.*, 2012b).

L'intégration des données obtenues dans les modèles numériques et le choix du type de modèle à privilégier pour obtenir une modélisation réaliste du fonctionnement du site sont quant à eux détaillés dans un troisième guide :

- la modélisation du transfert d'ETM est abordée dans le guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée » (Boissard *et al.*, 2012).

Le programme **CAPHEINE** s'est également appuyé sur l'étude de 5 sites. Les actions mises en œuvre sur chacun des sites en rapport avec les différents guides techniques développés dans le cadre de CAPHEINE sont appelés « guides sites ».

La méthodologie développée s'adresse aux principaux acteurs responsables du diagnostic et de la surveillance de sites et sols pollués.

## 1.3 Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie

---

Le présent guide propose une méthodologie permettant de prendre en compte la zone non saturée. Cette méthodologie est graduée et de complexité croissante, selon le contexte, la complexité du site d'étude et les objectifs de la modélisation (cf. 1). Il expose également l'intérêt, les contraintes et les limites de la modélisation des écoulements (cf. 1) et du transport des éléments traces dans la zone non saturée (cf. 1).





## 2 Méthodologie proposée

Dans les études d'impact réalisées sur la ressource en eau, la zone non saturée est rarement prise en compte. Dans ce cas, l'hypothèse considérée est que le transfert entre la surface du sol et la surface de la nappe est immédiat et que la concentration d'entrée dans la nappe correspond à la concentration dans l'eau des pores au niveau de la zone contaminée. Dans le cadre d'une évaluation des risques vis-à-vis de la ressource en eau, cette étape peut s'avérer suffisante pour vérifier l'absence d'impact sur la nappe. En revanche, si cette étape n'est pas suffisante, la prise en compte de la ZNS est nécessaire.

La méthodologie exposée dans le présent guide vise à mettre en œuvre une modélisation prenant en compte la ZNS, dans les situations où une problématique vis-à-vis de la présence d'ETM y a été mise en évidence.

### 2.1 Méthodologie générale de modélisation

---

Ce paragraphe rappelle les principales étapes de la modélisation. Cette partie n'est que succinctement détaillée dans le présent guide car est commune à tout travail de modélisation, que ce soit en zone saturée ou en zone non saturée.

Par modèle, on entendra ici, non pas le modèle numérique déjà intégré dans le logiciel, mais le modèle construit par l'utilisateur pour représenter sa propre réalité du terrain.

La *Figure 2* synthétise les différentes étapes de modélisation détaillées plus bas et les liens entre les différents guides CAPHEINE.

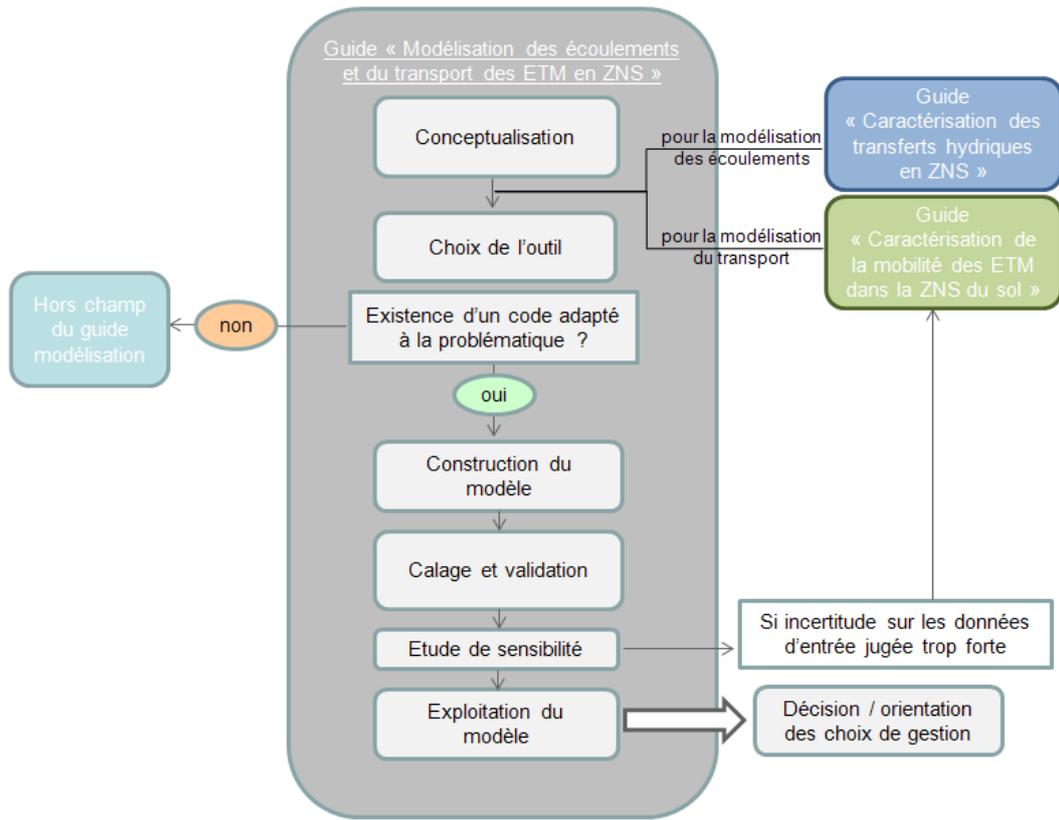


Figure 2 : Principales étapes de modélisation et lien avec les autres guides

Les Annexe A et Annexe B présentent les différentes étapes de modélisation en ZNS en détaillant séparément la modélisation de l'écoulement et la modélisation du transfert.

Les principales étapes sont les suivantes :

### 2.1.1 Conceptualisation

La conceptualisation d'un modèle consiste à choisir les hypothèses fondamentales qui vont sous-tendre toute la modélisation. Ces hypothèses réduisent le problème réel en un problème simplifié qui doit être acceptable au vu des objectifs de la modélisation et des questions spécifiques auxquelles il faut répondre.

Etant donné les contraintes numériques associées à la modélisation en zone non saturée (cf. 3.3.1 et 4.3.1), cette étape est fondamentale : en fonction des données à disposition, des hypothèses simplificatrices peuvent permettre de faciliter la construction et la mise en œuvre du modèle.

Les principales hypothèses sont relatives aux aspects suivants :

- analyse en régime permanent ou transitoire : suivant la durée des simulations prévues et l'ampleur des fluctuations de la nappe, il faudra opter soit pour un régime permanent, soit pour un régime transitoire ;
- nombre de dimensions du modèle: 1D, 2D vertical, 2D horizontal, quasi-3D, 3D;
- conditions aux limites du domaine pour l'écoulement et le transport ;
- conditions initiales à l'intérieur du domaine ;
- homogénéité/hétérogénéité, isotropie/anisotropie ;
- nombre et type de phases ;
- différents composés chimiques impliqués ;
- mécanismes de transport à l'intérieur du domaine ;
- possibilités d'échange de composés chimiques entre phases adjacentes ;
- processus chimiques, physiques ou biologiques.

### 2.1.2 Choix de l'outil

---

Le choix de l'outil de modélisation est fonction des hypothèses retenues précédemment. Cette partie est étudiée spécifiquement en 0.

### 2.1.3 Construction du modèle

---

Cette étape, spécifique à la création d'un modèle numérique (et non analytique), consiste à créer l'objet mathématique en construisant le maillage délimité par les conditions aux limites préalablement retenues, en choisissant les schémas de résolution numérique et en intégrant les différentes données d'entrée (paramètres d'écoulement, paramètres de transport, points et valeurs de calage, ...).

#### 2.1.4 Calage et validation

---

Cette étape consiste à minimiser la différence entre les mesures et les résultats, par l'ajustement des données d'entrée jusqu'à ce que le modèle reproduise les conditions du champ mesuré avec un niveau de précision acceptable. Le calage peut être effectué « manuellement », par essai/erreur, ou de manière automatique par calcul inverse (cf. Annexe C).

Idéalement, le modèle doit être validé sur des données non utilisées au cours du calage, de façon à tester son aptitude à la prévision. L'Annexe D précise quelques éléments permettant de valider un modèle d'écoulement et de transfert en ZNS.

#### 2.1.5 Etude de sensibilité

---

L'étude (ou analyse) de sensibilité consiste à déterminer l'influence d'un paramètre particulier sur la réponse du modèle. Les différentes valeurs essayées sont comprises dans la gamme des valeurs possibles (incertitudes) de ce paramètre.

En cas d'une trop forte incertitude sur les données d'entrée du modèle, et en particulier vis-à-vis des paramètres les plus sensibles, il peut s'avérer nécessaire d'acquérir de nouvelles données ou d'approfondir leur connaissance (via une étude bibliographique approfondie, l'acquisition de données de terrain,...).

Différentes méthodes peuvent être utilisées (évaluations de scénarios en faisant varier un à un, ou simultanément, les valeurs des paramètres, simulations de Monte Carlo, calcul en nombres flous, ...).

---

*La sensibilité du type d'encaissant sur le transport du Zinc en zone non saturée a été étudiée dans le cadre du projet SEDIGEST (Eléments méthodologiques pour l'évaluation des Impacts sur la ressource en eau, dans le cadre de la gestion des sédiments marins portuaires par comblement de carrière terrestre). Une modélisation couplée chimie/transport a été réalisée pour deux systèmes géochimiques simplifiés et a montré une incidence forte du type d'encaissant sur le transfert du zinc. Ainsi, la concentration maximale observable en nappe est environ 15 fois inférieure dans un milieu crayeux que dans un milieu sableux (Guérin et al., 2010).*

---

L'Annexe C précise quels sont les paramètres les plus sensibles dans le cadre de la modélisation des écoulements et du transport en ZNS.

### 2.1.6 Exploitation du modèle

---

Le modèle a la capacité de calculer des extrapolations dont les résultats constituent une aide précieuse lorsque des décisions concernant des modifications de sollicitation du milieu non saturé sont à prendre. De nouvelles conditions (relatives à l'écoulement et/ou au transport) peuvent être essayées dans le modèle par ajustement des données. Les réponses permettent d'estimer les effets engendrés et fournissent donc une base solide d'orientation des choix de gestion et/ou une amélioration de la compréhension des phénomènes régissant la mobilité des ETM dans la ZNS.

## 2.2 Proposition d'une approche graduée selon l'objectif

---

Deux approches sont proposées selon l'objectif fixé de la modélisation : l'évaluation des risques vis-à-vis de la ressource en eau souterraine et l'amélioration de la compréhension des phénomènes régissant la mobilité des ETM dans la ZNS.

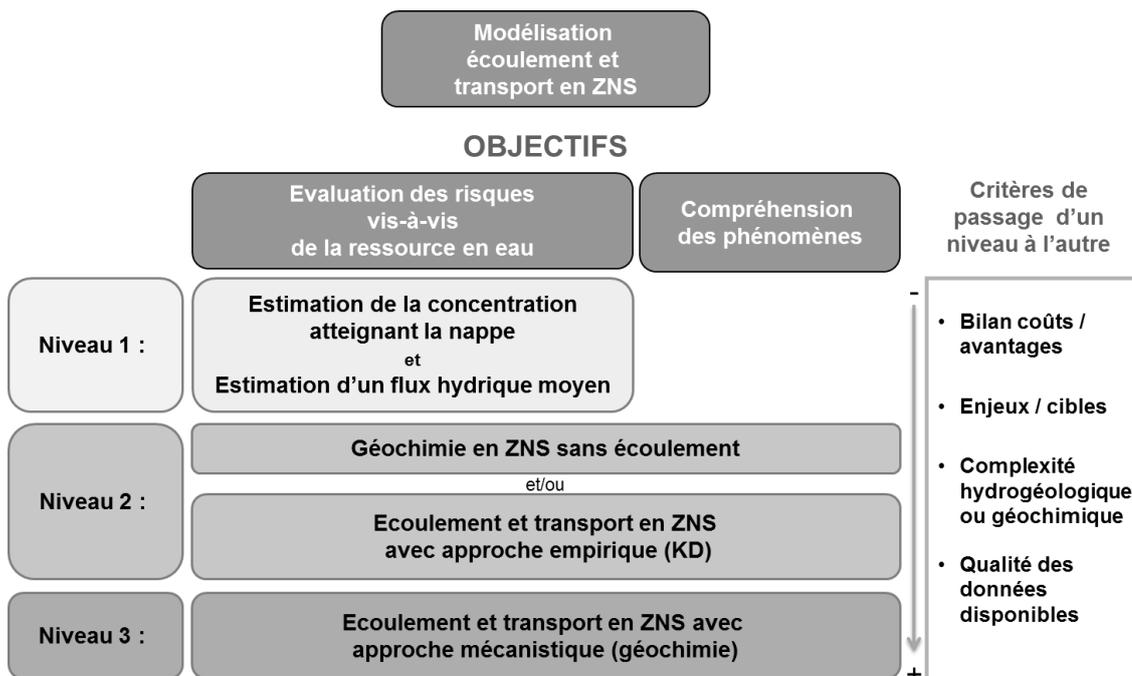


Figure 3 : Méthodologie graduée selon l'objectif

Le contenu des différents niveaux est explicité ci-après (cf. 2.2.1 et 2.2.2).

### 2.2.1 Evaluation des risques vis-à-vis de la ressource en eau

Etant donné les caractéristiques complexes que peut présenter la zone non saturée, la caractérisation des sites et le calcul des impacts prévisibles du transfert des ETM pourront, selon les contextes, s'avérer coûteux et difficiles.

Aussi, une méthodologie graduée pour l'évaluation des risques liés au transfert des ETM pour la ressource en eau est proposée ici (cf. Figure 3). Elle comprend plusieurs niveaux de modélisation (Niveaux 1, 2 et 3), du plus simple au plus complexe.

Le choix du niveau est fonction :

- d'un bilan coût/avantages, comparant les avantages apportés par la modélisation de chacun des niveaux aux coûts humains et matériels liés à l'acquisition des paramètres et à la modélisation, et également aux coûts d'éventuelles mesures compensatoires (recouvrement, confinement, ...) liées à la présence des ETM ;
- de la complexité du contexte (géologique, hydrogéologique, ...) du site ;

- de la qualité des données disponibles ;
- des enjeux (économiques, environnementaux, sociétaux, ...) liés à la présence des ETM dans la ZNS.

Dans le cas où il existe, sur le site d'étude, une contrainte réglementaire et/ou environnementale sous forme d'une concentration maximale admissible au niveau d'un point d'exposition (par exemple, critère de potabilité des eaux), le critère pour passer d'un niveau à l'autre peut être la comparaison de cette concentration avec celle calculée (issue de la modélisation) : si la concentration calculée est supérieure à la concentration maximale admissible, il peut être envisagé de passer au niveau suivant, plus complexe et plus onéreux à mettre en œuvre, mais plus réaliste et donc moins pénalisant vis-à-vis de l'impact considéré. Il est à noter toutefois que ce critère est à utiliser avec précaution dans la mesure où il doit être assuré que le niveau modélisé est réellement plus pénalisant que le suivant.

Dans tous les cas, quel que soit le niveau retenu, lorsqu'il s'agit de mesurer l'impact du transfert des ETM sur la ressource en eau, la prise en compte du transport dans la zone saturée est indispensable après l'étape de modélisation dans la zone non saturée décrite dans le présent rapport. La prise en compte de la zone saturée peut être réalisée soit :

- après la prise en compte de la zone non saturée, de manière découplée (les données de sortie du modèle ZNS sont utilisées comme données d'entrée dans le modèle ZS) ;
- de manière couplée, lorsque le code numérique utilisé intègre les phénomènes ayant lieu en ZNS et en ZS dans un même modèle. Dans ce cas, il peut être pertinent de modéliser en premier lieu en ZS seule, pour obtenir les paramètres de calage (perméabilité à saturation et recharge) à utiliser pour le modèle en zone non saturée. De même, si les matériaux aquifères présentent des caractéristiques proches de celles des matériaux de la ZNS, modéliser d'abord en ZS seulement peut permettre de préciser indirectement les caractéristiques de la ZNS (site 3).

### 2.2.1.1 Niveau 1

---

Le flux massique surfacique de polluant F atteignant la nappe s'exprime de la manière suivante :

$$F = C_{ea} \cdot v$$

- F flux massique surfacique de polluant [ML<sup>-2</sup>T<sup>-1</sup>]  
C<sub>ea</sub> concentration dans l'eau des pores atteignant la nappe [ML<sup>-3</sup>]  
v vitesse de transport du polluant [LT<sup>-1</sup>]

Le Niveau 1 envisage d'estimer la concentration dans l'eau des pores atteignant la nappe (C<sub>ea</sub>) à partir de la concentration dans l'eau des pores de la zone contaminée (C<sub>dissous</sub>) et en y appliquant un facteur de dilution. La concentration dans l'eau des pores au niveau de la zone contaminée peut être estimée à partir d'une analyse sur brut du matériau contaminé, à partir d'un essai de lixiviation ou de percolation (cf guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée »). Le facteur de dilution revient à considérer, en quelque sorte, une « moyennisation » des concentrations en polluants sur le profil vertical de la zone non saturée. Lors de son transfert au travers de celle-ci, la concentration en polluant dans l'eau porale de la zone contaminée (C<sub>dissous</sub>) est réduite d'un facteur, donné par le rapport de l'épaisseur de sol contaminé sur l'épaisseur de zone non saturée (Connor et al., 1997).

$$C_{ea} = C_{dissous} \cdot d_{vc} / d_v$$

- C<sub>ea</sub> concentration dans l'eau des pores atteignant la nappe [ML<sup>-3</sup>]  
C<sub>dissous</sub> concentration dans l'eau des pores de la zone contaminée [ML<sup>-3</sup>]  
d<sub>vc</sub> épaisseur de la zone contaminée [L]  
d<sub>v</sub> épaisseur totale de la zone non saturée [L]

Cette expression est basée sur l'hypothèse que la source est de masse finie. Le caractère majorant de cette expression réside dans le fait que la concentration C<sub>ea</sub> considérée est constante dans le temps et ne reflète donc pas la décroissance dans le temps de la zone source.

Dragun (1988) propose une solution analytique simple pour le calcul de la vitesse  $v$  de transfert d'un polluant au sein de la zone non saturée :

$$v = \frac{I}{\theta_v \cdot R_f}$$

$v$	vitesse de déplacement moyenne du polluant au sein de la zone non saturée [LT-1]
$I$	infiltration efficace annuelle [LT-1]
$\theta_v$	teneur en eau volumique moyenne de la zone non saturée [-]
$R_f$	facteur de retard [-]

Cette expression est une approximation car elle ne tient compte ni du caractère variable de l'infiltration en surface ni des variations spatiales de la teneur en eau.

Dans le cas d'écoulements principalement gravitaires, homogènes et permanents, il est envisageable de représenter la zone non saturée par un milieu poreux totalement saturé. Dans ce cas, la vitesse de transfert peut être estimée à partir de l'équation de Darcy en considérant la conductivité hydraulique à saturation, un gradient hydraulique unitaire, une teneur en eau volumique moyenne et éventuellement un facteur de retard. Cette approximation peut être mise en œuvre à l'aide d'une solution ou d'un modèle numérique.

Le temps estimé pour prendre en compte la zone non saturée selon ce Niveau 1 est inférieur à 1 jour. Ce temps représente le temps consacré à la modélisation et n'intègre pas la phase d'acquisition des paramètres d'entrée nécessaires.

### 2.2.1.2 Niveau 2

---

#### 2.2.1.2.1 Ecoulement et transport en ZNS avec approche empirique ( $K_D$ )

Cette approche consiste à modéliser les écoulements et le transport dans la zone non saturée de manière couplée, la modélisation de la chimie du polluant étant simplifiée. Le transfert d'espèces est modélisé en prenant en compte un facteur de retard rendant compte globalement de l'ensemble des processus physico-chimiques (adsorption, complexation, précipitation, ...) se produisant entre l'ETM et le milieu hôte. Ce facteur de retard dépend du coefficient de partition solide/liquide retenu et obtenu selon une isotherme linéaire, de Langmuir, de Freundlich, ... (cf. Annexe E).

Le modèle utilisé pour cette étape est appelé « modèle de transport généralisé ».

Une approche, simplificatrice mais majorante en termes d'impact vis-à-vis de la ressource en eau, consiste à modéliser le comportement d'un ETM comme celui d'un traceur, c'est-à-dire comme celui d'une substance conservative (ne se dégradant pas) et non réactive (ne réagissant pas avec le milieu hôte). Cela se traduit simplement par la prise en compte d'un  $K_D$  égal à un.

Le temps pour réaliser une étude intégrant une modélisation selon l'approche empirique est estimé pouvant varier approximativement entre 15 et 30 jours. Ce temps représente le temps consacré à la modélisation et n'intègre pas la phase d'acquisition des paramètres d'entrée nécessaires.

Cette étape peut être complétée par une modélisation géochimique sans transport.

#### 2.2.1.2.2 Géochimie sans écoulement (ou « géochimie en batch »)

Avant de réaliser une modélisation couplée « chimie-transport » (Niveau 3), une modélisation géochimique préliminaire sans écoulement (i.e. sans dimension spatiale) permet de tester la partie purement chimique du modèle. En incluant des calculs de spéciation chimique et de solubilité, cette modélisation permet de tracer différents graphiques dont :

- les diagrammes fractionnaires, correspondant à l'évolution de la concentration d'un élément métallique, sous forme de différentes espèces aqueuses, en fonction d'une variable chimique quelconque (pH, Eh, ...);
- les diagrammes de prédominance, présentant les plages de prédominance des différentes phases en présence (aqueuses ou solides) suivant les conditions du milieu (par exemple, diagramme « Eh/pH »);
- les diagrammes de solubilité, montrant les variations de la solubilité d'une phase solide en fonction des conditions du milieu.

Cette étape peut permettre également de connaître l'évolution dans le temps de différents paramètres comme : pH, Eh, état de saturation de l'eau par rapport aux différentes phases minérales, teneurs des principaux éléments chimiques du système, quantités adsorbées sur les oxyhydroxydes, ...

Associée à une étude de sensibilité et en comparant les résultats obtenus aux observations de terrain, cette étape permet de mieux comprendre les phénomènes gouvernant la chimie du milieu.

Le temps pour réaliser une étude intégrant une modélisation géochimique sans écoulement est estimé pouvant varier approximativement entre 10 et 20 jours. Ce temps représente le temps consacré à la modélisation et n'intègre pas la phase d'acquisition des paramètres d'entrée nécessaires.

### 2.2.1.3 Niveau 3

---

A ce niveau, les écoulements et le transport sont modélisés et la chimie est traitée de façon beaucoup plus complète, selon l'approche mécanistique (cf. Annexe F) : le couplage géochimie/transport permet de prendre en compte, de manière spatiale, éventuellement temporelle (en régime transitoire) les différents mécanismes (précipitation/dissolution, complexation de surface, échange cationique, précipitation de surface, co-précipitation...). L'utilisation d'un tel modèle est beaucoup plus lourde en termes d'investissement humain et sera plutôt à réserver pour des sites à fort enjeux. Par ailleurs, elle nécessite une très bonne connaissance de la matrice (chimie, minéralogie et propriétés physiques).

Le modèle à utiliser pour cette étape est appelé « modèle couplé chimie-transport », utilisant deux types de codes :

- un code géochimique pour simuler les réactions physico-chimiques auxquelles un élément polluant est susceptible d'être soumis dans le milieu ;
- un code de transport pour simuler la mobilité de l'élément (diffusion/dispersion, convection).

Le temps pour réaliser une étude intégrant le Niveau 3 est estimé pouvant varier approximativement entre 30 et 60 jours. Ce temps représente le temps consacré à la modélisation et n'intègre pas la phase d'acquisition des paramètres d'entrée nécessaires.

### 2.2.2 Compréhension des phénomènes

---

Dans le cas où l'interprétation seule des essais de caractérisation hydrique et/ou de la mobilité des ETM n'a pas suffi à répondre à l'ensemble des questions posées, la modélisation peut s'avérer utile pour améliorer la connaissance des phénomènes régissant le transfert des ETM dans la zone non saturée.

Si tel est l'objectif de la modélisation, alors seuls les Niveau 2 et Niveau 3 peuvent prétendre répondre à cette problématique.

---

*Par exemple, dans le cadre de la caractérisation de la mobilité de l'arsenic sur le site 3, les différentes modélisations effectuées ont permis de montrer qu'une modélisation géochimique simple à partir des expériences en batch était suffisante pour mettre en évidence les mécanismes responsables du relargage de l'arsenic. Ceci confirme ce qui est développé dans le guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » à savoir que dans le cas du site 3, la caractérisation complète du matériau, avec en particulier une extraction séquentielle permettant de déterminer les phases porteuses de l'As combinée à une lixiviation en batch apporte suffisamment d'éléments pour une modélisation géochimique simple et la mise en évidence des mécanismes responsables de la rétention et du relargage de l'arsenic sur ce site. La modélisation des expériences en colonne couplant géochimie et transport pourrait cependant s'avérer utile, notamment lorsque le relargage des contaminants est limité cinétiquement. Ceci peut être mis en évidence avec des expériences en colonne (voir le guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces dans la zone non saturée du sol »).*

---

### 2.3 Critères de choix des modèles (Kaskassian et al. 2009)

---

La Figure 4 présente un logigramme permettant d'identifier les fonctionnalités physiques du cas à modéliser et d'aboutir à un certain nombre de modèles physiques types associés à un certain nombre d'outils permettant leur résolution. Pour aboutir aux modèles physiques et aux logiciels associés, 5 « filtres » liés à la schématisation du problème sont proposés :

- les phases fluides en écoulement ;
- les polluants ;
- les modèles de transport non réactif et sans transfert interphases ;
- les mécanismes de transfert de masse ;
- les mécanismes réactionnels.

Les modèles considérés dans ce logigramme prennent en compte a minima l'écoulement d'eau en ZNS avec transport dispersif (les codes d'écoulement d'eau sans transport, même dans le cas d'écoulement en milieu partiellement saturé, ne sont pas retenus). De même, ni les solutions analytiques, ni les codes géochimiques non couplés à l'écoulement ne sont considérés dans ce logigramme ; ceux-ci étant considérés en Annexe G.

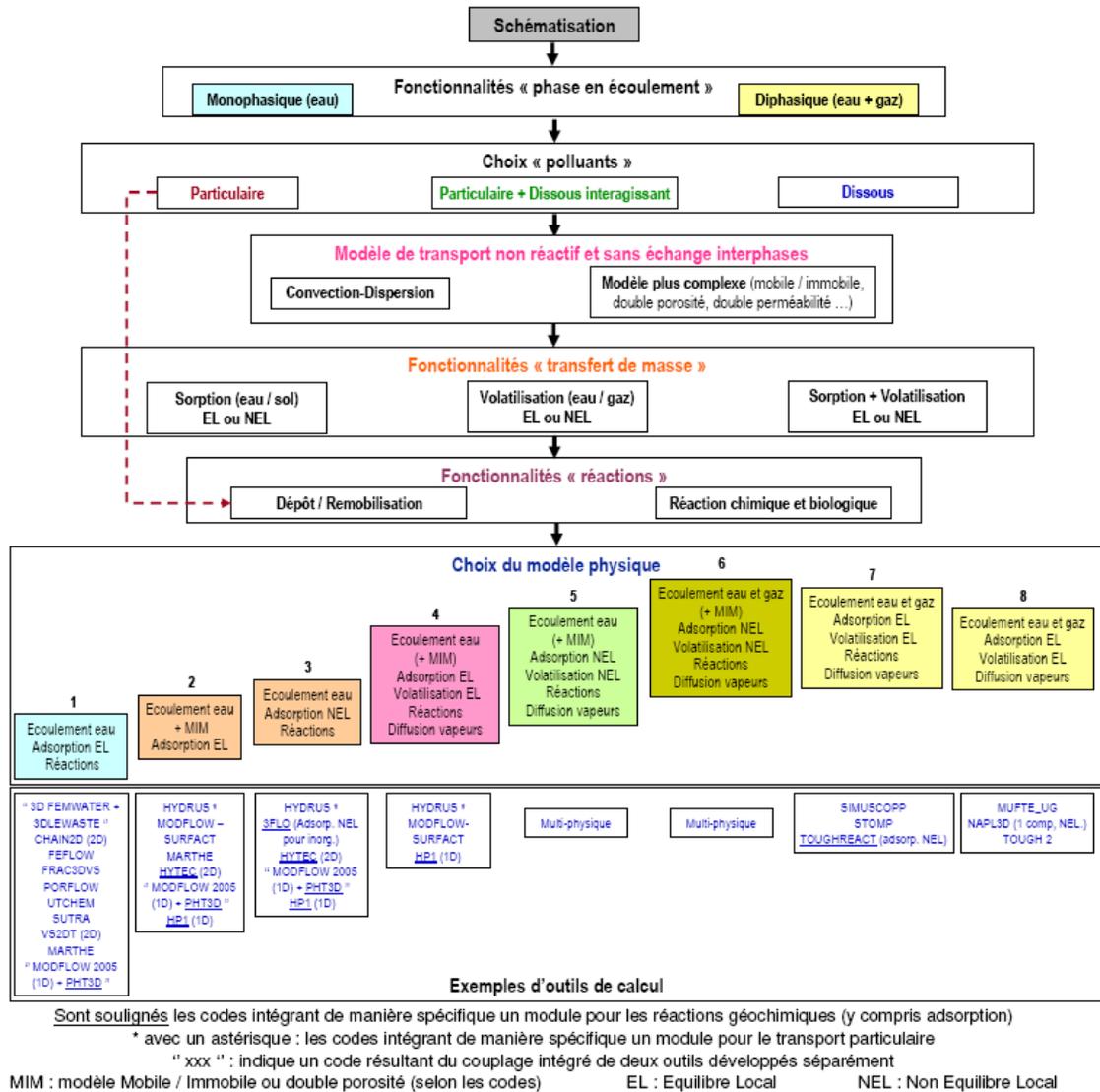


Figure 4 : Logigramme de sélection du modèle physique et de l'outil de modélisation (Kaskassian et al. 2009)

Outre le modèle physique sélectionné comme étant représentatif du cas étudié, d'autres considérations peuvent aussi intervenir dans le choix final de l'outil de calcul :

- le choix entre solution analytique et code numérique : ce dernier est plus lourd à mettre en œuvre et à caler, mais il permet généralement de mieux représenter la complexité de la zone d'étude. Quiot F. (2008) émet des recommandations précises permettant de porter le choix du modèle vers une solution analytique ou plutôt vers un modèle numérique.
- des notions d'espace modélisable en fonction du domaine à modéliser et des hétérogénéités à simuler (modèles 1D, 2D, 2D axisymétrique ou 3D complet),

ce qui a également des conséquences en termes de choix de maillages pour les codes numériques ;

---

*Sur le site 2 (Béranger et al., 2006), la réalisation d'un modèle en 2D a permis de prendre en compte la configuration spatiale du dépôt de sédiments (couches aux épaisseurs et pentages variables), ce qui n'était pas rendu possible par le modèle préliminaire en 1D.*

*Sur le site 1 (BRGM), la modélisation en 3D a permis de fournir avec plus de précision une estimation du débit d'eau atteignant la barrière étanche.*

---

- un module spécifique pour le transport particulaire, avec, en termes d'outils de calcul, un couplage possible entre un code de transport et un code géochimique.

L'utilisation des modèles demande d'avoir quelques règles de bon sens et notamment de ne pas utiliser un code trop simple qui ne puisse pas prendre en considération le phénomène majeur de migration du polluant ou inversement un code trop complexe nécessitant d'avoir plus de données que celles dont dispose l'utilisateur. Le choix d'un modèle complexe très difficile à caler du fait de données insuffisantes n'est pas utile, et peut même être source d'erreur si l'on est amené à faire des hypothèses non justifiées. L'utilisateur doit donc juger avant l'utilisation d'un code s'il dispose des données minimales pertinentes (Burnol, 2006).

En plus de la méthodologie générale de modélisation proposée, le choix du modèle à utiliser doit s'inspirer du principe de proportionnalité suivant : le modèle géochimique doit être le moins complexe possible compte tenu des données disponibles et des incertitudes de ces données ainsi que des objectifs assignés à l'étude (Burnol et al. 2004).

L'Annexe G propose une liste indicative et non exhaustive des outils à disposition (outils analytiques, codes géochimiques, code de transport généralisé et codes couplés chimie/transport) pour modéliser les écoulements et/ou les transferts en ZNS. Le but de cette annexe n'est pas de recommander un outil plutôt qu'un autre mais de montrer la diversité actuelle des outils à disposition et leurs différentes potentialités.

Les potentialités de différents outils parmi ceux présentés en annexe sont explicitées dans des fiches techniques réalisées dans le cadre du projet OPUSS (Le Guern et al., 2012). Quelques-unes de ces fiches sont présentées en Annexe H.

## 3 Modélisation des écoulements dans la zone non saturée

Cette partie s'intéresse plus particulièrement à la modélisation des écoulements en détaillant les paramètres d'entrée nécessaires, les intérêts, les contraintes et les limites associés à sa mise en œuvre.

L'Annexe I précise la formalisation mathématique permettant de décrire l'écoulement de l'eau dans la zone non saturée.

### 3.1 Paramètres d'entrée nécessaires

---

#### 3.1.1 Caractéristiques du milieu poreux

---

Le milieu poreux, saturé ou non saturé, est caractérisé par :

- un pouvoir capacitif (fonction de réservoir), caractérisé par le coefficient d'emmagasinement ;
- un pouvoir transmissif (fonction de conduite), caractérisé par la conductivité hydraulique (ou perméabilité).

En zone non saturée, à la différence de la zone saturée, la perméabilité et l'emmagasinement dépendent de l'état du sol. Cette dépendance se traduit par des lois caractéristiques, liées au milieu et très fortement non linéaires :

- la loi de rétention qui relie la teneur en eau  $\theta$  à la pression  $h$ ,  $\theta(h)$  ;
- la loi de perméabilité qui relie la conductivité hydraulique  $K$  à la teneur en eau  $\theta$  ou à la pression  $h$ ,  $K(\theta)$  ou  $K(h)$ .

Les principales lois de rétention et de perméabilité sont respectivement décrites en Annexe J et Annexe K. Le guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée » (Guérin et al., 2012b), notamment les paragraphes 3.3.1 et 3.4.1, précise les bases de données permettant de choisir les paramètres des lois caractéristiques.

Pour déterminer ces deux lois caractéristiques du sol qui sont nécessaires en régime transitoire, il faut identifier les sept paramètres suivants (explicités sous forme réduite, cf. Annexe J et Annexe K) :

- pour la loi de rétention :  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $h_r$ ,  $b_t$

- pour la loi de perméabilité  $K_s$ ,  $h_k$ ,  $b_k$ .

avec  $\theta_r$ , la teneur en eau résiduelle ;  $\theta_s$ , la teneur en eau à saturation ;  $h_{tr}$ , un paramètre de calage sous forme d'une pression de référence ;  $b_{tr}$ , un exposant ;  $K_s$ , la perméabilité à saturation ;  $h_k$ , un paramètre de calage sous forme d'une pression de référence généralement différente de  $h_{tr}$  et  $b_k$ , un exposant.

Si on choisit la formulation de Van Genuchten (1980), avec la formule de Mualem (1976) pour déterminer la loi de perméabilité, il reste cinq paramètres à identifier :  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $h_{tr}$ ,  $b_{tr}$ ,  $K_s$  ; soit deux de moins que pour les autres lois. C'est pourquoi la loi de Van Genuchten est la plus souvent considérée dans la littérature.

En régime permanent, les calculs ne dépendent pas du coefficient d'emmagasinement. La courbe de rétention n'est alors pas utile. Si on connaît uniquement la relation  $K(\theta)$ , la loi de rétention  $h(\theta)$  est utilisée uniquement pour obtenir  $K(h)=K[h(\theta)]$ . Il suffit de connaître la relation  $K(h)$ , soit seulement trois paramètres  $K_s$ ,  $h_k$ ,  $b_k$ . Il n'y a donc que deux paramètres de plus que pour un calcul en zone saturée.

Par ailleurs, dans le cas où le toit de la nappe est proche de la surface du sol, il est nécessaire de disposer d'une bonne connaissance de la topographie. En effet, si elle n'est pas définie de manière suffisamment précise et si les paramètres de Van Genuchten ne sont pas adaptés, il peut y avoir des zones de débordement (site 3). Eventuellement, la connaissance de débits de source peut être utile pour comparaison avec les débits calculés au niveau des zones de débordements.

### 3.1.2 Conditions initiales et aux limites

---

Pour résoudre un problème physique quelconque, comme celui de l'écoulement d'un liquide à travers un milieu poreux, il faut choisir, parmi le nombre infini de solutions possibles, celle qui satisfait certaines conditions imposées par les limites du domaine considéré. Ces conditions sont dénommées conditions aux limites.

On regroupe généralement les conditions aux limites sous trois types :

- 1<sup>er</sup> type, condition de type « Dirichlet » : définition de quantités imposées (niveaux piézométriques, limites artificielles, ...) ;
- 2<sup>ème</sup> type, condition de type « Neumann » : définition d'un flux (lié à une précipitation effective, une irrigation, un drainage, une surface imperméable, ...) ;
- 3<sup>ème</sup> type, condition mixte de type « Cauchy » ou « Robin » : définition d'un transfert, fonction d'une élévation prédéfinie (interface nappe/rivière, ...).

L'ancrage du domaine d'étude est fonction des données disponibles et il est recommandé de s'appuyer sur des limites naturelles (par exemple, cours d'eau) aux caractéristiques

connues afin de limiter les incertitudes dans la définition des conditions aux limites. A défaut, dans le cas de modèles locaux en ZNS (comme dans le cas du site 4, lors de la modélisation d'un essai « grand infiltromètre »), il peut être suffisant d'éloigner les bords du domaine afin de limiter leur influence.

Dans tous les cas, il n'est pas recommandé de considérer une taille de modèle trop importante puisque les formations de surface sont souvent peu homogènes. Plus la zone est grande, plus les hétérogénéités risquent d'être nombreuses et importantes. Ceci est d'autant plus vrai sur les sites pollués et à petite échelle (sites de grande superficie) car ils ont souvent été l'objet de remaniements.

---

*Sur les sites 1 (BRGM) et 3 (INERIS), la taille des modèles initialement envisagés a été réduite, lors de la prise en compte de la ZNS, de manière à obtenir des temps de calcul raisonnables ainsi que des résultats cohérents et moins difficiles à caler.*

---

La définition des conditions initiales est requise en régime permanent et en régime transitoire. Néanmoins, en régime permanent, les conditions initiales influencent uniquement le temps de calcul nécessaire pour atteindre la convergence. C'est pourquoi, en régime permanent, afin de minimiser ce temps de calcul, il est recommandé de choisir des conditions initiales proches de l'état final supposé. En régime transitoire, et dans le cas particulier des transferts en ZNS, l'état initial du domaine – notamment de saturation – joue un rôle prépondérant d'un point de vue physique (phénomène de capillarité, régime gravitaire/drainage/mixte) et même numérique (vitesse de convergence).

Compte tenu des relations entre charge, pression et teneur en eau, il est équivalent d'imposer l'un ou l'autre de ces paramètres.

La définition des conditions initiales et aux limites peut nécessiter, selon les cas, la connaissance de :

- l'infiltration, fonction de la pluviométrie efficace et du ruissellement (données moyennes en régime permanent ou sous forme de chroniques en régime transitoire). L'acquisition de ces 2 derniers paramètres est détaillée dans le rapport BRGM/RP-56024-FR (Bataillard et al., 2008). L'importance de l'infiltration conditionne la valeur du flux d'eau et donc du flux de polluants atteignant la nappe, et également le temps de séjour des contaminants dans la ZNS régissant les échanges des contaminants réactifs.

- la piézométrie (moyenne en régime permanent ou sous forme de chroniques en régime transitoire), afin de connaître l'épaisseur ou les variations d'épaisseur de la ZNS.

### 3.2 Intérêts

---

La modélisation des écoulements est l'étape préliminaire et indispensable à la modélisation du transfert des polluants dans la zone non saturée. L'intérêt de la modélisation des écoulements dans la zone non saturée réside dans la prise en compte des caractéristiques de cette zone (épaisseur, perméabilité, ...) car ce sont ces caractéristiques qui permettent d'expliquer les variations dans le temps du niveau de la nappe et des flux d'eau atteignant la nappe. La prise en compte de ces caractéristiques permet également de quantifier le temps de transfert d'un traceur (substance conservative et non réactive), depuis la surface du sol jusqu'à la nappe.

---

#### *Exemple de la modélisation d'un essai de traçage sur le site 4 (EDF) : modèle hydrodynamique*

*La réalisation d'un essai d'infiltration in situ (infiltromètre simple anneau de grand diamètre) et les paramètres acquis lors de l'étape de caractérisation de la ZNS ont permis de mettre au point un modèle numérique hydrodynamique prenant en compte les écoulements au niveau de la nappe, l'infiltration à travers la ZNS en fonction de la charge imposée dans l'anneau ainsi que le pompage mis en œuvre dans un piézomètre voisin. Ce modèle hydrodynamique, construit à l'échelle locale, a mis en évidence des transferts d'intérêt plutôt verticaux avec un étalement du bulbe d'infiltration attendu sur une surface de quelques m<sup>2</sup>.*

---

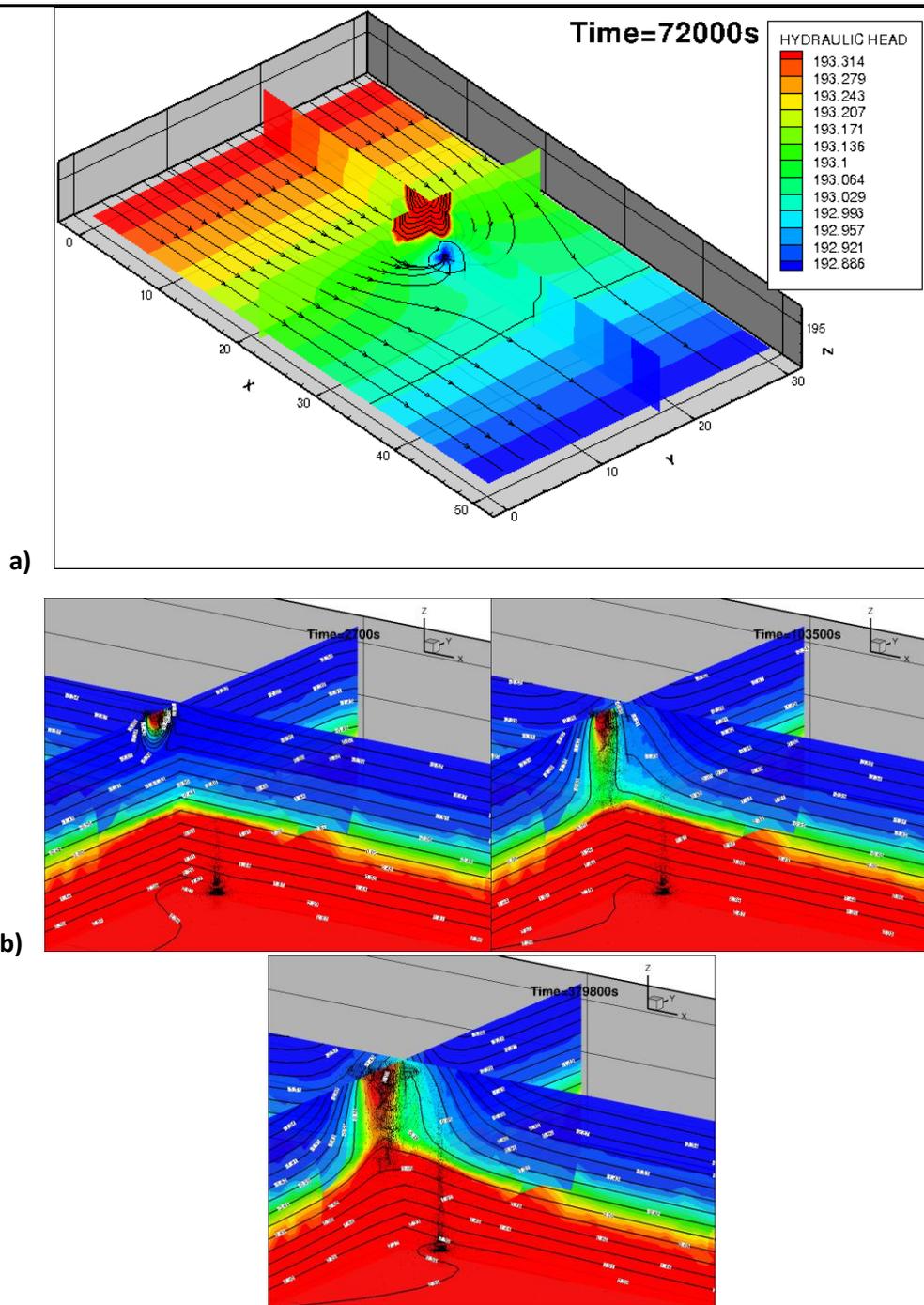


Figure 5 : a) Modèle hydrodynamique ZNS/ZS et b) Propagation du bulbe d'humidité au droit de l'infiltromètre avec formation d'un dôme

La modélisation peut également permettre de tenir compte de modifications des conditions d'écoulement (par exemple, variation de l'état de saturation du sol suite à l'implantation d'un pompage en nappe, ...).

### 3.3 Contraintes et limites

---

#### 3.3.1 Contraintes numériques

---

La non linéarité de l'écoulement (traduite par la non linéarité de l'équation de Richards) et l'existence de forts gradients de teneurs en eau complexifient la résolution des systèmes d'équations associés. Cette complexification nécessite une discrétisation spatiale et temporelle suffisamment fines pour assurer la convergence du modèle. Ceci implique des moyens de calcul puissants afin d'aboutir à des temps de calcul raisonnables.

---

*Sur le site 1 (BRGM) caractérisé par la présence d'un terril minier, la dimension de la ZNS varie entre 0 et 30 m. La prise en compte de la ZNS avec l'outil FEFLOW implique une discrétisation spatiale délicate liée à des variations de hauteur de mailles importantes.*

---

En termes de discrétisation temporelle, les codes numériques intègrent généralement un pas de temps adaptatif, fonction de la vitesse de convergence non linéaire du modèle. Dans le cas d'infiltration en sol sec, le temps de calcul peut être affecté par les non-convergences du modèle ou oscillations temporelles lorsque le pas de temps est trop élevé. Partir d'un pas de temps faible pour le laisser automatiquement se relâcher peut être une solution.

Les méthodes numériques sont similaires à celles utilisées dans le cadre de la modélisation en milieu saturé : différences finies, volumes finis ou éléments finis. Des solutions complémentaires peuvent être utilisées pour améliorer la stabilité des résultats et la convergence : la sous-relaxation (qui ralentit les calculs et amortit les fluctuations quand les calculs sont instables) lors de la résolution par volumes finis ou la méthode du "mass lumping" (somme des termes non diagonaux de la matrice de masse), lors de la résolution par éléments finis.

Remarque 1 :

Pour des raisons numériques, l'utilisateur de la plupart des modèles doit définir une succion maximale (i.e. une pression minimale) correspondant à un sol le plus sec possible, car une succion tendant vers l'infini implique une pression tendant vers moins l'infini et une

perméabilité tendant vers 0. Une telle succion maximale (de l'ordre de 100 m) correspond physiquement au point de flétrissement  $pF$  de la végétation (le  $pF=4,2$  des agronomes correspond à une succion de 158,5 m).

Remarque 2 :

De même, pour éviter des problèmes numériques, dans certains modèles, il est possible d'introduire une perméabilité minimale choisie par l'utilisateur. En effet, pour de très faibles saturations, la perméabilité peut devenir extrêmement faible, 10 000 ou 100 000 plus faible que la perméabilité à saturation.

### 3.3.2 Difficultés liées à l'acquisition des données d'entrées

---

La modélisation en zone non saturée est relativement exigeante en termes de données nécessaires pour sa mise en œuvre. La représentativité et le coût associés à la détermination d'un paramètre sont différents et propres à chacun des modes d'acquisition (bibliographie, investigations de terrain ou en laboratoire) (cf. Guide « Transferts hydriques en zone non saturée »). Lors de l'étape de « conceptualisation » du modèle (cf. 2.1.1), il est donc important de mener une réflexion afin de choisir les moyens à mettre en œuvre pour l'acquisition de ces paramètres et la meilleure adéquation coût-bénéfice possible pour chacun d'entre eux.

La mise en œuvre d'une étude de sensibilité (cf. 2.1.5) peut permettre de mettre en évidence la nécessité éventuelle d'acquérir de nouvelles données ou d'approfondir leur connaissance (via une étude bibliographique approfondie, l'acquisition de données de terrain,...) et ainsi réduire l'incertitude liée au résultat.

---

*Sur le site 2 (Béranger et al., 2006), une série de modélisations a été réalisée en testant trois jeux de données acquis selon différentes méthodes (bibliographique, laboratoire et terrain). Les trois tests ont été réalisés à l'aide de l'outil Feflow et ont montré des résultats cohérents avec les observations de terrain. Cependant, il a été observé que parmi les paramètres renseignés, la conductivité hydraulique dominait les phénomènes observés et gouvernait l'existence de la nappe superficielle ; les autres paramètres ne jouant qu'un rôle secondaire. Ces modélisations ont indiqué que le jeu de paramètres recueilli par une combinaison de mesure sur le terrain et de caractérisation de laboratoire représentait plus fidèlement les processus observés.*

*Néanmoins, quel que soit le jeu de paramètres utilisé, il s'est avéré indispensable d'avoir un suivi des variables (succion, teneur en eau, charge hydraulique) dans le temps et en différents points du domaine afin de vérifier la fiabilité du modèle et des hypothèses de modélisation retenues.*

---

### 3.3.3 Prise en compte des transferts dans la zone racinaire

Une des difficultés actuelles est de traduire sous forme d'équations simples les transferts dans la zone racinaire (appelée « root zone » sur la Figure 6). L'évaporation et la reprise par les plantes (regroupé sous le terme d'évapotranspiration) compliquent effectivement les écoulements.

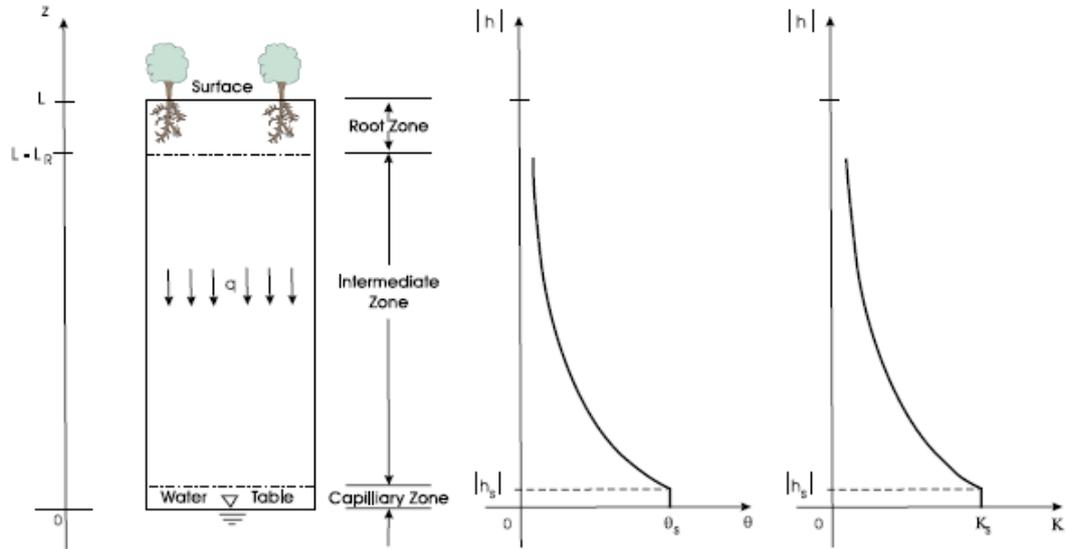


Figure 6 : Schéma d'une colonne de sol non saturé - Teneur en eau  $\theta$  et conductivité hydraulique  $K$  en fonction de la pression  $h$  ( $s$  indique l'état à saturation) (Chen et al., 2002)

Pour une couverture herbacée, au-delà de la zone racinaire (c'est-à-dire au-delà de 70 cm), Alaoui et Eugster (2004) considèrent que l'eau échappe à l'évapotranspiration.

Certains outils de modélisation, comme HYDRUS, intègrent les phénomènes ayant lieu dans la zone racinaire. Il est également envisageable d'utiliser les outils plus précis développés par les agronomes (par exemple, STICS (Brisson et al., 2003)) pour la partie superficielle du sol structurée, où les modèles classiques trouvent leur limite ; et utiliser leurs résultats comme données d'entrée pour la modélisation de la zone non saturée « plus profonde » qui se rapproche davantage des conditions d'un milieu poreux isotrope.

Dans le cas de sites pollués peu végétalisés, on pourra utiliser les modèles hydriques classiques.

### *3.3.4 Difficulté de la prise en compte des phénomènes d'hystérèse*

---

En pratique, la relation  $h(\theta)$  n'est pas parfaitement univoque et est affectée par un phénomène d'hystérèse. Cette hystérèse est d'autant plus importante que le milieu poreux a une granulométrie hétérogène. Ce phénomène est surtout important pour les matériaux sableux ou graveleux. La modélisation de l'hystérèse peut avoir une importance notamment lors de la succession des phénomènes d'humidification/drainage (par exemple dans le cas de la modélisation du battement de la nappe). Néanmoins, la caractérisation de ce phénomène, par la définition des courbes d'évolution de la succion en fonction de la teneur en eau lors de l'humidification et du drainage du matériau, reste très délicate. De plus, numériquement, la définition des courbes intermédiaires pour décrire le passage d'une courbe d'humidification à une courbe de drainage reste difficile à mettre en œuvre (Haverkamp et al. 2002).

C'est pourquoi seuls très peu de codes (dont notamment FEFLOW) à l'heure actuelle prennent en compte ce phénomène.



## 4 Modélisation du transport dans la zone non saturée

Le comportement géochimique des polluants et l'acquisition des données préalables à la modélisation sont traités dans le guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol ». Les parties suivantes sont dédiées aux concepts généraux de la modélisation des transferts en ZNS et, en particulier, aux paramètres d'entrée nécessaires, intérêts, contraintes et limites associés à sa mise en œuvre.

L'Annexe L précise la formalisation mathématique permettant de décrire le transport de polluants dans la zone non saturée et de prendre en compte la réactivité chimique des ETM selon les approches empiriques et mécanistiques.

### 4.1 Paramètres d'entrée nécessaires

---

#### 4.1.1 Transport

---

Les paramètres nécessaires à la description du transport de polluants dans la zone non saturée sont identiques à ceux nécessaires à la modélisation de la zone saturée. Ces paramètres sont les suivants : porosité, dispersivité longitudinale, dispersivité transversale et éventuellement caractéristiques du double milieu.

##### 4.1.1.1 Caractéristiques du milieu poreux

---

###### 4.1.1.1.1 Dispersivité

Le choix des dispersivités est toujours un point délicat dans les simulations hydrogéologiques car elles sont fonction de l'échelle d'observation (Gelhar et al, 1992). En outre, en zone non saturée, ce paramètre dépend de la teneur en eau. Une règle empirique, basée sur l'examen de nombreux traçages réalisés dans différents milieux, consiste à dire que pour une distance de parcours  $L$ , la dispersivité longitudinale à utiliser est  $L/10$ . Différentes relations empiriques (Neuman, 1990 ; Xu et al., 1995) établissent d'autres relations entre la dispersivité longitudinale et la distance parcourue.

On considère en général que la dispersivité transversale (suivant  $Oy$ ) vaut le dixième de la dispersivité longitudinale (suivant  $Ox$ ), et que, suivant la verticale  $Oz$ , la dispersivité transversale est de l'ordre du centième de la dispersivité longitudinale.

Dans la pratique, ces paramètres sont souvent utilisés comme paramètres de calage de la modélisation.

#### 4.1.1.1.2 Double porosité

Comme en milieu saturé, certains systèmes font intervenir un double milieu. En effet, les écoulements dans les sols font très souvent intervenir une double porosité : une porosité correspondant à de l'eau mobile (eau libre), et une porosité correspondant à de l'eau immobile (eau liée). Les principaux milieux faisant intervenir une double porosité lors des transferts de masse sont les suivants :

- les milieux hétérogènes produisant des écoulements avec cheminements préférentiels (macropores ou fissures) ;
- les milieux comportant de l'eau immobile ou avec sorption sur la matrice poreuse.

Cet aspect n'est que brièvement abordé ici car il n'est pas spécifique à la prise en compte de la zone non saturée. En revanche, il est important de noter que de plus en plus de codes numériques permettent de prendre en compte ce phénomène (MODFLOW-SURFACT, MARTHE, HYDRUS, ...). Un paramètre d'échange entre le « milieu mobile » et le « milieu immobile » est nécessaire à la description du transport. En l'absence de données existantes sur ce paramètre, ce dernier est souvent considéré comme un paramètre de calage de la modélisation.

#### 4.1.1.2 Conditions initiales et aux limites

---

Les conditions aux limites pour le transport sont indépendantes des conditions aux limites utilisées pour le calcul des charges.

On retrouve ici les mêmes types de conditions aux limites que celles exprimées précédemment pour l'hydrodynamique (cf. 3.1.2):

- 1er type, condition de type « Dirichlet » : définition de quantités imposées (concentration) ;
- 2nd type, condition de type « Neumann » : définition d'un flux (lié à un déversement, ...);
- 3ème type, condition mixte de type « Cauchy » ou « Robin » : définition d'un transfert (interface nappe/rivière, ...).

#### 4.1.2 Réactivité chimique

---

Dans le cadre de la prise en compte de la réactivité chimique des ETM, deux approches s'opposent : l'approche empirique qui utilise un coefficient de retard, et l'approche mécanistique qui tente de prendre en compte les différentes réactions chimiques aux interfaces solides / solutions, gaz / solution et gaz / solide.

### 4.1.2.1 Approche empirique

---

#### 4.1.2.1.1 Transfert eau/solide

Pour modéliser le transfert des composés, il est nécessaire de déterminer un certain nombre de paramètres qui dépendent du type de relation entre la concentration en composé adsorbé et la concentration en composé dissous :

- isotherme linéaire : coefficient de partition  $K_D$  ;
- isotherme de Langmuir : coefficient de partition  $K_D$  et capacité maximale de sorption ;
- isotherme de Freundlich : coefficient de partition  $K_D$  et exposant  $n$ .

#### 4.1.2.1.2 Transfert eau/gaz

Dans le cas de l'équilibre local, seule la constante de Henry, spécifique au composé considéré, est nécessaire à la description du transport eau / gaz.

### 4.1.2.2 Approche mécanistique

---

Pour les modèles couplés chimie-transport, les paramètres d'entrée nécessaires sont les suivants :

- pour le calcul de spéciation en solution et le calcul des indices de saturation :
  - conditions géochimiques du milieu (pH,  $E_H$ , température, pression de  $CO_2$ ) ;
  - composition chimique de l'eau, force ionique de l'eau, compétition avec les autres polluants et ions majeurs en solution ;
  - composition minéralogique des phases solides pouvant contrôler la solubilité des polluants métalliques.
- pour la prise en compte de l'échange cationique (ou quantification de l'adsorption) :
  - nombre de site d'échange par unité de masse d'échangeur ;
  - valeur des constantes d'échange.
- pour la prise en compte de la complexation de surface :
  - constantes de complexation pour chaque métal et chaque type de site ;
  - nombre de sites  $w^1$  et  $s^2$  disponibles ;

---

<sup>1</sup> Sites de complexation faible (w pour weak)

- surface spécifique de la phase complexante ;
- quantité totale de cette dernière présente dans le système.
- pour la prise en compte de la cinétique des réactions :
  - constante correspondant au taux de réaction.

Les bases de données retenues doivent permettre de régir les lois d'équilibres thermodynamiques entre les différentes phases en présence. A titre d'exemple, on peut citer les références aux bases de données suivantes : Ball et al., 1992 ; Blanc et al., 2007 ; Allison Geoscience Consultants, Inc., HydroGeoLogic, Inc., 1999 ; Parkhurst et al., 1999 ; Pabalan et al., 1991.

Des informations sur les paramètres de réactions sont disponibles dans la littérature. Elles sont généralement issues d'expériences en laboratoire et plus rarement sur site réel. Néanmoins, les premières sont généralement peu représentatives des conditions du site réel tandis qu'il est difficile d'avoir un regard critique sur les secondes (pour leur utilisation sur d'autres sites *in fine*). Par conséquent, les paramètres des réactions sont souvent considérés comme des paramètres de calage.

## 4.2 Intérêts

---

La modélisation de la zone non saturée permet de prendre en compte les caractéristiques physico-chimiques de cette zone qui influent sur le transfert des polluants et notamment sur :

- la variation des concentrations entre la surface du sol et la nappe : augmentation ou diminution des concentrations selon les phénomènes en jeu (atténuation, relargage du terme source, ...) ;
- la variation de la taille du panache de pollution : étendue plus ou moins importante au niveau de la nappe par rapport à celle au niveau de la surface selon l'importance relative de la dispersion, de la diffusion, de l'existence de chemins préférentiels d'écoulement, ... ;
- la vitesse de transfert et donc le temps d'arrivée de la pollution jusqu'à la nappe.

La modélisation de la zone non saturée est donc pertinente dès lors qu'on se retrouve en situation accidentelle, en situation d'évaluation d'une vulnérabilité / d'un impact ou dès lors

---

<sup>2</sup> Sites de complexation forte (s, pour strong)



#### 4.2.1 Intérêt de l'approche empirique

---

Comparativement à l'approche mécanistique, l'intérêt de l'approche empirique tient essentiellement à la simplicité de sa mise en œuvre et au nombre limité de paramètres d'entrée nécessaires.

Il s'agit du moyen opérationnel le plus largement utilisé pour prendre en compte un effet retard des contaminants du fait de la réactivité des milieux traversés.

#### 4.2.2 Intérêt de l'approche mécanistique

---

La modélisation selon l'approche mécanistique est une aide intéressante pour comprendre la spéciation des ETM dans la zone non saturée, en suggérant par exemple des phases solides susceptibles de se former, ou au contraire en montrant que la complexation de surface aura un rôle majeur dans le contexte d'étude. Elle permet donc la formulation d'hypothèses qu'une analyse supplémentaire ou une expérience simple de laboratoire permettront de discuter.

L'approche mécanistique permet notamment de prendre en compte l'influence du potentiel rédox sur la mobilité des ETM. Or, le transport des ETM en ZNS est très lié aux conditions d'oxydo-réduction du système. Directement, d'une part, car de nombreux ETM (par exemple Fe, Mn, ...) ont des propriétés différentes selon leur valence (i.e. leur état d'oxydation). Par exemple le fer II est plus soluble que le fer III. Indirectement, d'autre part, car les ETM peuvent être liés à des phases sensibles aux conditions d'oxydo-réduction, comme par exemple la matière organique, les oxy(hydro)oxydes de fer et de manganèse qui ont des surfaces d'adsorption importantes, ou encore les sulfures qui peuvent retenir des ETM (Cd, Zn, As) par co-précipitation ou adsorption.

Une fois le système bien décrit et après validation des résultats obtenus, le modèle peut devenir un puissant outil d'extrapolation permettant notamment de tester l'incidence d'une modification des conditions physico-chimiques sur le comportement des ETM (acidification du milieu par exemple).

---

*Sur le site 3, par exemple, une modélisation géochimique « en batch » a permis de vérifier le modèle conceptuel, défini à partir des données disponibles dans la littérature couplées aux analyses effectuées sur le matériau contaminé utilisé et faisant l'hypothèse d'une sorption de l'arsenic principalement sur les hydroxydes de fer amorphes (et en particulier sur les hydroxydes de fer III  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Certaines hypothèses ont néanmoins dû être émises pour la réalisation de cette modélisation (la totalité du fer présent dans le sol a été considéré comme étant uniquement sous*

*forme d'hydroxydes de fer III  $Fe(OH)_3$  et les réactions de sorption compétitives avec d'autres cations (comme  $Cu^{2+}$ ) ou anions (comme  $CO_3^{2-}$ ) n'ont pas été prises en compte). Ces données ont par la suite été utilisées comme paramètres de calage du modèle à l'échelle du site.*

---

*Sur le site 2 (site de dépôt de sédiments de curage pollués par des métaux lourds Zn, Pb, Cd), des modélisations comparatives ont été réalisées pour confronter l'approche empirique ( $K_D$ , i.e. transport généralisé) et l'approche mécanistique (échange d'ion avec couplage chimie transport). Les résultats ont montré que l'approche mécanistique était nécessaire pour en particulier gérer correctement le terme source (couche de limons pollués). En effet, si l'on utilise l'approche empirique, ce terme source ne peut être décrit que via une concentration constante en solution déterminée a priori. L'emploi de modèles tels que l'échange d'ion permet d'insérer une phase modèle porteuse du zinc dans la zone qui présente la pollution, avec une solubilité associée dépendant des conditions physico-chimiques du milieu et une cinétique de dissolution lente. Les résultats obtenus avec cette dernière approche sont ainsi plus en accord avec les profils en Zn observés sur le terrain par rapport à ceux obtenus avec le transport généralisé, notamment en ce qui concerne les profils en Zn dans la couche contenant le terme source.*

---

#### 4.2.3 Prise en compte de l'influence de la microflore du sol

---

Les cinétiques des réactions d'oxydo-réduction sont largement contrôlées par l'activité bactérienne qui utilise l'énergie libérée par ces réactions pour leur survie et leur croissance. Les métabolismes bactériens ont une influence directe sur les réactions d'oxydo-réduction et sur la formation et la dégradation de matière organique contrôlant ainsi indirectement la mobilité des ETM. Réciproquement, les ETM peuvent avoir une influence sur les microorganismes. La croissance bactérienne est dépendante de la biodisponibilité des éléments traces mais une trop forte concentration en métaux peut produire des effets toxiques.

De nombreux auteurs ont cherché à modéliser les réactions catalysées par les microorganismes. Le prérequis est d'avoir un modèle dans lesquels les réactions redox ne sont pas décrites à l'équilibre, mais gouvernées par des lois cinétiques. Les lois empiriques de Monod (Monod, 1949) ont été largement utilisées pour décrire les métabolismes microbiens. Elles sont de la forme :



$$r = k \frac{[AE]}{AE + K_{AE}} \frac{[DE]}{DE + K_{DE}}$$
, où  $k$  est la constante cinétique,  $[AE]$  et  $[DE]$  les concentrations respectivement en accepteur et donneur d'électrons et  $K_{AE}$  et  $K_{DE}$  des constantes de demi-saturation. Plus récemment, des approches plus mécanistiques, prenant en compte les contraintes thermodynamiques ont été développées (Jin et Bethke, 2002). Ces cinétiques peuvent être intégrées dans des codes de calculs biogéochimiques (par exemple PHREEQC, HP1, MIN3P) couplant les activités bactériennes, la spéciation aqueuse et les interactions avec les phases minérales (voir par exemple Parmentier et al., 2011). Ces modélisations biogéochimiques peuvent également être couplées à des modèles de transport permettant d'estimer les transferts dans le temps et l'espace (voir par exemple Andre et al., 2011).

Néanmoins, la mise en place de telles modélisations adaptées à un site d'étude nécessite une bonne compréhension et caractérisation des processus se déroulant sur le site en question. En particulier les paramètres définissant les cinétiques bactériennes sont difficilement extrapolable d'une souche bactérienne à une autre, donc d'un site à un autre. Ainsi, des données expérimentales en batch, en colonnes et sur site sont nécessaires à l'ajustement des paramètres « site-spécifique » de ces modèles.

#### 4.2.4 *Prise en compte de la volatilisation*

---

Le transfert de masse eau / gaz concerne essentiellement les composés organiques, néanmoins, il peut être utile dans le cas de l'étude du transport du mercure en zone non saturée. En effet, le mercure élémentaire est volatil et peut être transformé, par des processus biotiques ou abiotiques, en méthyl ou éthyl mercure (Rogers, 1976 et 1977) qui sont également des substances volatiles et solubles dans l'eau et également les formes les plus toxiques du mercure. Griffin et Shimp (1978) ont estimé que la perte de mercure d'une solution n'était pas due à l'adsorption par des argiles, mais à la volatilisation et/ou à la précipitation.

#### 4.2.5 *Prise en compte des modifications des paramètres d'écoulement en relation avec les réactions chimiques*

---

Certains codes numériques (notamment HP1 et HYTEC) intègrent un couplage entre la modélisation des écoulements et la modélisation du transport réactif avec des réactions géochimiques (notamment dissolution/précipitation) susceptibles de modifier les paramètres d'écoulement (notamment conductivité hydraulique et porosité par effet de colmatage).

Néanmoins, étant donné l'investissement nécessaire à leur mise en œuvre, ces codes restent à l'heure actuelle essentiellement voués au domaine de la recherche.

#### 4.2.6 Transport particulaire (Kaskassian et al., 2009)

---

Dans le cas de polluants particuliers seuls (poussières métalliques non réactives par exemple), le seul mécanisme réactionnel à prendre en compte est le mécanisme (a priori réversible) de dépôt particulaire et remobilisation. Dans ce cas, il est possible de simplifier le système en considérant la particule comme une espèce chimique dissoute et en considérant que le seul mécanisme auquel elle est soumise est la réaction (taux de dépôt / remobilisation). L'outil de calcul n'a pas alors besoin de posséder un module spécifique de transport particulaire. On notera toutefois que dans le cas de polluants particuliers et dissous interagissant, outre les mécanismes d'interaction (adsorption du composé dissous sur la particule et désorption vers l'eau par exemple), il convient formellement d'intégrer une valeur de dispersivité pour chaque forme (la taille non négligeable de la particule la rendant moins dispersive) et / ou les réactions de type « géochimie ».

### 4.3 Contraintes et limites

---

#### 4.3.1 Contraintes numériques

---

L'existence de forts gradients de concentration, notamment au niveau de la frange capillaire, complexifie la résolution des systèmes d'équations associés, ce qui, à l'instar de la modélisation des écoulements, implique des moyens de calcul puissants afin d'aboutir à des temps de calcul raisonnables.

L'équation de convection-dispersion est résolue de manière sensiblement identique au cas « zone saturée », à l'aide de différents schémas de résolution (méthode par différences finies, Total Variation Diminishing, RandomWalk, méthode des caractéristiques, ...). Selon le schéma de résolution retenu, les critères liés aux 2 nombres adimensionnels, nombre de Péclet  $P_e$  et nombre de Courant  $C_r$ , peuvent être utilisés afin de minimiser l'effet de la dispersion numérique. Dans tous les cas, les résultats obtenus sont d'autant plus précis que la discrétisation de l'espace et du temps est fine. Par exemple, dans le schéma par différences finies, les résultats seront d'autant meilleurs que le nombre de Péclet sera petit (discrétisation spatiale fine) et que le nombre de Courant sera petit (discrétisation temporelle fine). Notons qu'il ne faudrait pas penser qu'à partir du moment où les critères suivants sont respectés :  $P_e < 1$  et  $C_r < 1$ , les résultats obtenus sont parfaits.

Dans le cas de la mise en œuvre de code couplés chimie/transport (approche mécanistique), les codes numériques employés doivent pouvoir traiter et résoudre de grands systèmes d'équations, souvent fortement non linéaires. Ceci peut facilement mener à des temps de calcul excessifs qui font qu'il est important de choisir une approche appropriée.

Plusieurs approches numériques sont disponibles, cependant, elles peuvent toutes être considérées comme étant des variantes de deux grandes méthodes.

La première est la méthode de Picard qui inclut l'approche « itération séquentielle » (SIA) et l'approche « itération non séquentielle » (SNIA). Ces méthodes consistent à résoudre séparément les équations chimiques et les équations de transport. La différence entre la SIA et la SNIA est que la première méthode effectue à chaque pas de temps des itérations entre les deux types d'équations pour obtenir une solution convergée, tandis que la deuxième ne le fait pas. Parmi les codes qui utilisent la méthode SIA, on peut citer HYTEC, HYDROGEOCHEM, MST1D, UNSATCHEM, CRUNCH/OS3D, TBS, FERREACT, et TRANQUI. En ce qui concerne la SNIA, on trouve les codes suivants : DYNAMIX, MINTRAN PHREEQM, PHREEQC et DIAPHORE. La méthode SNIA a l'avantage de présenter des temps de calcul plus courts que la SIA, mais lorsque les systèmes à résoudre sont complexes avec des évolutions rapides de concentrations (fronts raides, réactions de précipitations rapides, etc.), elle nécessite d'utiliser des petits pas de temps pour éviter les erreurs de convergence (dispersion parasite, perte de matière, etc.), ce qui au final réduit son intérêt par rapport à la SIA.

La deuxième approche est la méthode de Newton-Raphson, également appelée « globale implicite » ou « approche de substitution directe » (DSA). Elle consiste à substituer les équations chimiques directement dans les équations de transport et à les résoudre simultanément en appliquant la méthode de Newton-Raphson. Des exemples des codes numériques qui emploient l'approche DSA sont TOUGH2, CRUNCH/GIMRT et ARASE.

Les deux types d'approche peuvent être comparés en termes d'exigences numériques et de qualité de convergence. Concernant ce dernier point, la DSA et la SIA devraient mener à des solutions analogues. Cependant, elles peuvent différer dans la pratique. Ceci est vraisemblablement dû à la manière dont les contraintes d'équilibre sont imposées, ce qui mène à des résultats très précis avec la DSA, mais pas toujours dans la SIA. Concernant les exigences numériques, le principal avantage de la SIA est le petit nombre d'équations que l'on doit résoudre simultanément, ce qui demande peu de calculs par itération. Il convient également de mentionner que la programmation de la méthode SIA est sensiblement plus facile que la DSA ; cette dernière est en particulier difficilement applicable aux codes utilisant des maillages de formes géométriques libres et complexes. Par opposition, la méthode DSA permet théoriquement une convergence plus rapide, et est plus robuste et moins raide. Ceci permet une discrétisation en temps plus grossière que pour la SIA, avec au final un plus petit nombre d'itérations.

### 4.3.2 Difficultés liées à l'acquisition des données d'entrée

---

Les difficultés associées sont identiques à celles rencontrées lors de la modélisation des écoulements. De la même manière, il est donc important, au moment de la conceptualisation du modèle, de mener une réflexion afin de choisir les moyens à mettre en œuvre pour l'acquisition des données d'entrée et la meilleure adéquation coût-bénéfice possible pour chacune d'entre elles.

### 4.3.3 Effet d'échelle

---

Comme vu plus haut (cf. paragraphe 4.1.1), le phénomène de dispersion est fonction de l'échelle d'observation. En effet, sur plusieurs kilomètres ou dizaines de kilomètres, un aquifère est hétérogène, avec des zones ou des strates dont les valeurs de perméabilité et de porosité peuvent différer sensiblement les unes des autres. Cette variabilité des paramètres hydrodynamiques engendre une variabilité des vitesses d'écoulement et donc de la dispersion puisque celle-ci est fonction des vitesses.

Ainsi, l'effet d'échelle associé à la dispersion résulte simplement du fait que la probabilité que le soluté rencontre différents niveaux d'hétérogénéité durant son trajet augmente avec la longueur de ce trajet.

Par ailleurs, des modélisations ont été réalisées dans le cadre du projet LIMULE (Guyonnet et al., 2006) visant à étudier, à plusieurs échelles, le comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM. Ces modélisations ont montré l'importance de la prise en compte de porosités multiples (zones stagnantes et zones mobiles) pour expliquer l'évolution des concentrations d'un matériau soumis à la lixiviation. Ces modélisations ont également montré la difficulté d'extrapoler entre les échelles puisque lorsqu'on change d'échelle, les paramètres d'ajustement du modèle (notamment le coefficient d'échange entre zone mobile et zone stagnante ou encore le ratio entre volume stagnant et volume des pores) changent également.

A cette complexité d'ordre hydrodynamique, se rajoute la complexité chimique qui augmente la difficulté d'extrapolation d'une échelle à une autre. Un des résultats les plus significatifs du projet LIMULE a été le constat de la capacité du ratio liquide sur solide (L/S) à permettre une telle extrapolation, pour ce qui concerne les sels solubles (Cl, Na, K, Ca) mais également pour certains éléments traces (Ba, Sr). La capacité du ratio L/S à permettre une extrapolation entre scénarios percolants pour le cas des éléments non-réactifs, ne semble pas avoir été influencée par les différentes conditions d'écoulement (saturé / non-saturé) expérimentées dans le cadre du projet. Par contre, pour les éléments réactifs, dès lors que des cinétiques de réaction deviennent prédominantes, alors le ratio L/S ne permet plus de passer d'une échelle à une autre. C'est le cas notamment pour l'aluminium et le chrome, deux

éléments qui sont reliés par des réactions d'oxydo-réduction ; oxydation de l'aluminium métal et réduction de Cr(VI) en Cr(III), ces réactions étant gouvernées par des cinétiques spécifiques.

#### 4.3.4 Limites de l'approche empirique

---

L'approche empirique est basée sur la théorie de l'adsorption alors qu'il existe de nombreux autres mécanismes susceptibles de contrôler la solubilité des ETM et qui ne conduisent pas qu'à un seul effet retard. La précipitation, par exemple, revient à « piéger » un élément sous forme solide et à faire diminuer sa concentration dans la phase dissoute. L'utilisation du  $K_D$  est, en conséquence, plus adaptée aux faibles valeurs de concentrations de polluants qu'aux fortes valeurs où peuvent intervenir des phénomènes de précipitation minérale (parfois peu réversibles). Dans ce sens, l'approche empirique peut être fortement majorante, c'est-à-dire qu'elle peut conduire à des estimations de concentrations dans la phase dissoute supérieures à celles observées sur le terrain.

A contrario, la sorption d'un élément peut dépendre fortement de la présence d'autres éléments (majeurs ou à l'état de trace) ou de la quantité limitée de sites de sorption des matériaux. Dans le cas de l'isotherme linéaire, par exemple, l'adsorption est considérée entièrement réversible et instantanée. L'utilisation du  $K_D$ , selon l'hypothèse linéaire, suppose donc que le nombre total de sites d'adsorption est en large excès par rapport au nombre de moles de l'espèce adsorbable présente dans la phase aqueuse. Dans ce cas, l'approche empirique peut donc être fortement minorante.

Par ailleurs, les isothermes empiriques sont déterminées selon un protocole précis. Les données ne peuvent pas être déconnectées de ce contexte et ne sont donc pas utilisables pour un autre site d'étude. Elles sont, de plus, déterminées dans des conditions simples dans lesquelles les effets de compétition ou les différentes cinétiques ne sont pas pris en compte. Chaque isotherme de sorption est basée sur un certain nombre d'hypothèses qu'il convient donc de garder à l'esprit lors de la modélisation et du choix des constantes.

Par ailleurs, les isothermes dépendent de nombreux paramètres tels que le pH, la force ionique et la température. A moins de disposer de nombreuses données spécifiques au site et dépendant des conditions du milieu, ces formalismes ne permettent donc pas de simuler des scénarios dans lesquels les conditions du milieu varient au cours du temps. Cette approche ne saurait donc être suffisante pour décrire correctement le comportement des ETM dans la ZNS.

#### 4.3.5 Limites de l'approche mécanistique

---

Cette approche semble très adaptée à la problématique du devenir des ETM dans la ZNS. Toutefois, elle connaît de nombreuses limites qui freinent considérablement son utilisation en routine.

En premier lieu, elle est relativement complexe. Les utilisateurs doivent être familiarisés au fonctionnement thermodynamique et cinétique des systèmes, afin de comprendre les limites du modèle utilisé.

Le modèle nécessite de nombreux paramètres d'entrée ce qui ne rend pas aisée sa mise en œuvre en raison des problèmes de temps d'acquisition, de disponibilité d'échantillons et de coût financier (cf. guides « Transferts hydriques en zone non saturée » et « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée »).

Le manque de données thermodynamiques et cinétiques est également un frein très important. Samouëlian et al. (2007) évoquent la nécessité de renseigner ces constantes pour les minéraux mal cristallisés, de petites tailles et contenant de nombreuses impuretés. Ces critères les rendent plus réactifs que les phases bien cristallisées qui sont pour le moment les plus représentées dans les bases de données. Les constantes cinétiques sont également encore peu nombreuses. De plus de grands écarts existent entre les constantes cinétiques et thermodynamiques obtenues au laboratoire et au champ. Pour Samouëlian et al. (2007), ces écarts s'expliquent par la difficulté d'estimer les surfaces réactives des minéraux du sol et de reproduire au laboratoire la diversité des flux d'eau présents entre la micro et la macro porosité. Ce dernier point justifie de mener en parallèle des investigations sur le fonctionnement hydrique et chimique de la ZNS. Une autre limitation du domaine de validité des constantes thermodynamiques porte sur leur détermination au laboratoire en milieu aqueux alors que l'eau capillaire de la ZNS a des propriétés différentes. La non saturation du milieu poreux génère des conditions de capillarité qui imposent une pression interne de l'eau inférieure à celle de l'atmosphère. Dans ce contexte, les conditions d'équilibre géochimique sont modifiées (Mercury et al., 2003 et 2004). Le calcul des énergies de réaction fait effectivement intervenir une contribution volumique où la pression interne de l'eau est prise en compte. De plus, les coefficients d'activité sont eux modifiés parce qu'ils dépendent des propriétés thermodynamiques et électrostatiques de l'eau lesquelles varient en fonction de sa pression interne (Lassin et al., 2005). Les données permettant d'adapter les constantes à ces conditions ne sont pas connues pour tous les composés.

Enfin, les bases de données sont encore insuffisamment renseignées concernant la prise en compte des phénomènes de complexation de surface, d'échange cationique et de réactions mettant en jeu des constituants organiques dont le rôle sur le transfert des polluants peut-être majeur.



## 5 Conclusion

Le travail réalisé dans le cadre du projet CAPHEINE a mis en évidence l'intérêt de modéliser la zone non saturée, en tant qu'outil d'aide à la décision et d'orientation des choix de gestion (dans le cadre de l'évaluation des risques vis-à-vis de la ressource en eau souterraine, par exemple) mais aussi en tant qu'outil d'aide à la compréhension des phénomènes liés à la présence des ETM dans la ZNS.

Les modélisations réalisées ont également mis en évidence les limites et contraintes de l'exercice, en soulignant notamment l'importance des données d'entrée (en nombre et en qualité) et également l'importance de la phase de conceptualisation. En effet, la démarche de modélisation nécessite une complète connaissance des processus physiques mis en jeu, de choisir les modèles pertinents vis à vis des phénomènes significatifs et de disposer des informations suffisantes permettant leurs paramétrages.

Le Tableau 1 synthétise les différentes données d'entrée nécessaires à la réalisation des calculs associés aux différents niveaux de la méthodologie proposée (relative à la modélisation, la caractérisation des transferts hydriques et la caractérisation de la mobilité des ETM dans la ZNS).

Il est à noter que, à l'instar du temps estimé à consacrer à la modélisation, le nombre de paramètres d'entrée augmente du Niveau 1 au Niveau 3. Le coût et le temps associés à leur acquisition en sont d'autant plus importants (cf. guides « Transferts hydriques en zone non saturée » et « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée »).

Niveau de modélisation	Paramètre d'entrée nécessaire	Niveau de caractérisation	
		Caractérisation hydrique	Caractérisation de la mobilité des ETM
Niveau 1	<b>Estimation de la concentration atteignant la nappe:</b> Concentration dans l'eau des pores de la zone contaminée Epaisseur de la zone contaminée Epaisseur de la zone non saturée	/	Niveaux 1, 2 et 3
	<b>Estimation de la vitesse de transport dans la zone non saturée:</b> Teneur en eau volumique moyenne Facteur de retard Infiltration efficace annuelle ou conductivité hydraulique à saturation	Niveau piézométrique  Niveau 1 / Niveaux 1, 2 et 3	/  / Niveaux 1, 2 et 3
Niveau 2	<b>Modélisation des écoulements:</b> loi de rétention loi de perméabilité conditions initiales et aux limites	Niveaux 1, 2 et 3 Niveaux 1, 2 et 3 Niveaux 1, 2 et 3	/ / /
	<b>Modélisation du transport selon l'approche empirique:</b> porosité dispersivités longitudinale et transversale caractéristiques du double milieu (si nécessaire) conditions initiales et aux limites $K_D$ constante de Henry (si nécessaire)	Niveau 1 et 2 / / / / /	/ / / / Niveaux 1, 2 et 3 /
Niveau 3	<b>Géochimie sans écoulement:</b> - pour le calcul de spéciation en solution et le calcul des indices de saturation : o conditions géochimiques du milieu (pH, Eh, température, pression de CO <sub>2</sub> ) ; o composition chimique de l'eau, force ionique de l'eau, compétition avec les autres polluants et ions majeurs en solution ; o composition minéralogique des phases solides pouvant contrôler la solubilité des polluants métalliques. - pour la prise en compte de l'échange cationique (ou quantification de l'adsorption) : o nombre de site d'échange par unité de masse d'échangeur ; o valeur des constantes d'échange. - pour la prise en compte de la complexation de surface : o constantes de complexation pour chaque métal et chaque type de site ; o nombre de sites w et s disponibles ; o surface spécifique de la phase complexante ; o quantité totale de cette dernière présente dans le système. - pour la prise en compte de la cinétique des réactions : o constante correspondant au taux de réaction.	/	Niveau 1 Niveau 2  Niveau 3  Niveau 2 / / / / / / Niveaux 2 et 3
	<b>Modélisation des écoulements:</b> Idem Niveau 2 - Modélisation des écoulements <b>Modélisation du transport selon l'approche mécanistique:</b> Idem Niveau 2 - Géochimie sans écoulement	Idem Niveau 2 - Modélisation des écoulements Idem Niveau 2 - Géochimie sans écoulement	Idem Niveau 2 - Modélisation des écoulements Idem Niveau 2 - Géochimie sans écoulement

Tableau 1 : Paramètres d'entrée nécessaires selon les différents niveaux considérés

Etant donné la réalité des écoulements et transferts souterrains (milieux intrinsèquement hétérogènes et seulement partiellement investigables), les calculs peuvent, selon les contextes, s'avérer coûteux et difficiles. C'est pourquoi une méthodologie graduée de complexité croissante, comprenant plusieurs niveaux de modélisation, est proposée afin de tenir compte de la zone non saturée. Le dernier niveau (Niveau 3), qui propose d'utiliser un modèle dit « couplé » associant le transport convectif-dispersif et les réactions chimiques, peut représenter un indispensable outil d'aide à la compréhension du comportement du système. Dans le cas de systèmes complexes, les capacités prédictives du modèle peuvent s'avérer limitées.

Néanmoins, des progrès rapides sont en cours pour ce qui concerne cette capacité prédictive, notamment en termes de puissance des méthodes numériques et d'amélioration dans la prise en compte des mécanismes complexes (hystérèse, zone racinaire, double milieu, microbiologie, ...).



## 6 Références

Alaoui A., and W Eugster (2004). Dual-porosity modeling of the groundwater recharge : Testing a quick calibration using in situ moisture measurements, Areuse River delta, Switzerland. Hydrogeology Journal 12, p. 464-475.

Allison Geoscience Consultants, Inc., HydroGeoLogic, Inc. (1999). MINTEQA2 / PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: User manual supplement for version 4.0., U.S. Environmental Protection Agency, 76 p.

Andre L., Pauwels H., Dictor M.C., Parmentier M. Azaroual M. (2011). Experiments and numerical modelling of microbially-catalysed denitrification reactions. Chemical Geology 287, 171-181.

Ball J.W., and Nordstrom D.K. (1992). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Survey Open-File Report 91-183 (revised and reprinted 1992), Menlo Park, California. 189 pp.

Bataillard P., Michel J., Beaucaire C. avec la collaboration de Deschamps T. et Krimissa M. (2012) - Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site », CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces.

Bataillard Ph., Guérin V. (2008) - CAPHEINE : Caractérisation des phénomènes de transfert en zone insaturée des éléments traces : bibliographie, rapport final, BRGM/RP-56024-FR. 202 p.

Béranger S., Guérin V., Picot G. (2006) - CAPHEINE : Caractérisation des phénomènes de transfert en zone insaturée des éléments traces : Tome III, CNRSP/06/07. 202 p.

Blanc P., Lassin A., Piantone P. (2007). THERMODDEM a database devoted to waste minerals. BRGM (Orléans, France). <http://thermoddem.brgm.fr>

Brisson N., Gary C., Justes E., Roche R. Mary B., Ripoche D., Zimmer D., Sierra J., Bertuzzi P., Burger P., Bussièrre F., Cabidoche Y.M., Cellier P., Debaeke P., Gaudillère J.P., Hénault C., Maraux F., Seguin B. & Sinoquet H. (2003). An overview of the crop model STICS. Eur. J. Agron., 18:309-332.

Burnol A. (2006). Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux. Rapport final, BRGM/RP-55042-FR.

Burnol A., Blanc P., Guyonnet D. (2004) - Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport final. BRGM/RP-52910- FR, 73 p- .19 fig., 4 tabl., 2 ann.

Chen J-S., R. L. Drake, Z. Lin and D. G. Jewett (2002). Simulating radionuclide fate and Transport in the Unsaturated Zone: Evaluation and Sensitivity Analyses of Selected Computer Models, EPA/600/R-02/082, 109 p.

Connor J.A., R.L. Bowers, S.M. Paquette, C.J. Newell (1997). Soil attenuation model for derivation of risk based soil remediation standards. Groundwater Services, Inc., Houston, Texas, U.S., 34 pp.

Dragun J. (1988). The soil chemistry of hazardous materials, Silver spring, Hazadous Material Control Research Institute.

Gelhar L.W., Welty C. and Rehfeldt K.R. (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, Water Resour. Res. 28, p. 1955-1974.

Griffin, R. A. , Shimp, N.F. (1978). Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. EPA-600/ 2-78-157.

Guérin V., Bataillard P., Michel J., Roussel H., Boissard G., Verardo E., Pointeau I., Decung F. (2012a) - Guide « Chapeau », CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces.

Guérin V., Decung F. et Chevrier B. (2012b) - Guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée », CaPhéInE : CARactérisation des PHENomènes de transfert en zone INsaturée des Eléments traces.

Guérin V., Boissard G. et Bataillard P., avec la collaboration de Béranger S. et Blanc C. (2010). Programme SEDIGEST, Eléments méthodologiques pour l'évaluation des Impacts sur la ressource en eau. Rapport final. BRGM/RP-59435FR, 206 p., 67 fig., 83 tabl., 3 ann.

Guyonnet D., Bodenan F., Brons-Laot G., Burnol A., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P., Piantone P., Thomassin J.-F. (2006). Projet LIMULE – Comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM étudié à plusieurs échelles. Rapport de synthèse. Rapport BRGM RP-54440-FR.

Haverkamp R., Reggiani P., Ross P.J., Parlange J.-Y. (2002). Soil water hysteresis prediction model based on theory and geometric scaling. In Environmental Mechanics: Water, Mass and Energy Transfer in the Biosphere, Raats, P. A. C., Smiles, D., and Warrick, A.W. (Eds.), Geophysical Monograph 129, American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 213–246.

Jin Q. S. and Bethke C. M. (2002). Kinetics of electron transfer through the respiratory chain. Biophysical Journal 83, p. 1797-1808.

Kaskassian S., Gaudet J.-P., Chastanet J., Decung F., Angulo-Jaramillo R., Szenknect S., Côme J.-M., Getto D., Barthes V., Krimissa M. (2009). Projet ANRPRECODD / TRANSAT 2005-2009, Evaluation des temps de Transfert, dans la zone Non Saturée des sols, de contaminants dissous ou particuliers, Guide technique, 106 pages.

Lassin.A., Azaroual.M., Mercury.L. (2005). Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques : III. Spéciation en phase aqueuse et solubilité des minéraux et des gaz dans les solutions capillaires, BRGM/RP-54301-FR.

Le Guern C., B. Béchet, Y. Lotram, V. Gujisaite, N. Saiyouri, V. Guérin, M. Bouzit, H. Roussel avec la collaboration de T. Khalil, G. Boissard, G. Picot, A. Sbai, S. Béranger, M. Parmentier, N. Croiset, L. André, D. Guyonnet (2012) OPUSS : Etat de l'art et enquête sur les outils de modélisation du transport de polluants dans les sols et le sous-sol en milieu urbain, Rapport BRGM/RP-60997-FR (en cours de rédaction).

Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., and Tardy Y. (2003). Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochimica and CosmochimicaActa* 67, 1769-1785.

Mercury L., Pinti D. L., and Zeyen H. (2004). The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth & Planetary Science Letters* 223, 147-161.

Monod J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology* 3, pp371-393.

Mualem Y. (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, vol. 12, p. 513-522.

Pabalan R., Pitzer K. (1991) in: K. Pitzer (Ed.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Chapter 7. CRC Press, Boca Ration, FL.

Parkhurst D.L., and Appelo C.A.J. (1999). User's guide to Phreeqc (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. USGS WRI Report 99-4259, 312 pp.

Parmentier M., Croiset N., Battaglia-Brunet F., Azaroual M. (2011). Mine water geochemistry and biogeochemical modeling. *Goldschmidt 2011*, 14-18 august, Prague.

Quiot F. (2008). Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines, rapport INERIS DRC-08-86031-00620A, 67 p.

Rogers, R.D. (1976). Methylation of mercury in agricultural soils. *J. Environ. Qual.*, 5, 454-458.

Rogers, R.D. (1977). Abiological methylation of mercury in soil. *J. Environ. Qual.*, 6, 463-467.

Samouëlian A., Cornu S., Bruand A. et Richard G. (2007). Modélisation de l'évolution des sols liée à des processus hydrologiques et géochimiques. *Etude et Gestion des Sols*. 14 (3), 195-205.

Van Genuchten M.T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, p. 892-898.

Xu M., Eckstein Y. (1995). Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field-scale, Ground water publishing.

# ANNEXES

- A. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des écoulements en ZNS
- B. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des transferts en ZNS
- C. Méthodes inverses, sensibilité des paramètres et incertitudes
- D. Validation du modèle
- E. Théorie du  $K_D$  (Bataillard et al., 2008)
- F. Principaux formalismes utilisés en modélisation géochimique vus au travers de l'exemple de PHREEQC
- G. Outils de modélisation disponibles
- H. Fiches techniques de plusieurs outils de modélisation (Le Guern et al., 2012)
- I. Formalisation mathématique des écoulements en ZNS
- J. Principales lois de rétention (Source : Thiéry, 1996)
- K. Principales lois de perméabilité (Source : Thiéry, 1996)
- L. Formalisation mathématique du transport en ZNS

## A. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des écoulements en ZNS

---

La figure suivante (cf. Figure A I) présente les étapes générales dans la construction d'un modèle hydrogéologique ainsi que les points clés associés.

### Référence :

Batu V. (2006). Applied flow and Solute Transport modeling in aquifers fundamental principles and analytical and numerical methods, Taylor & Francis.

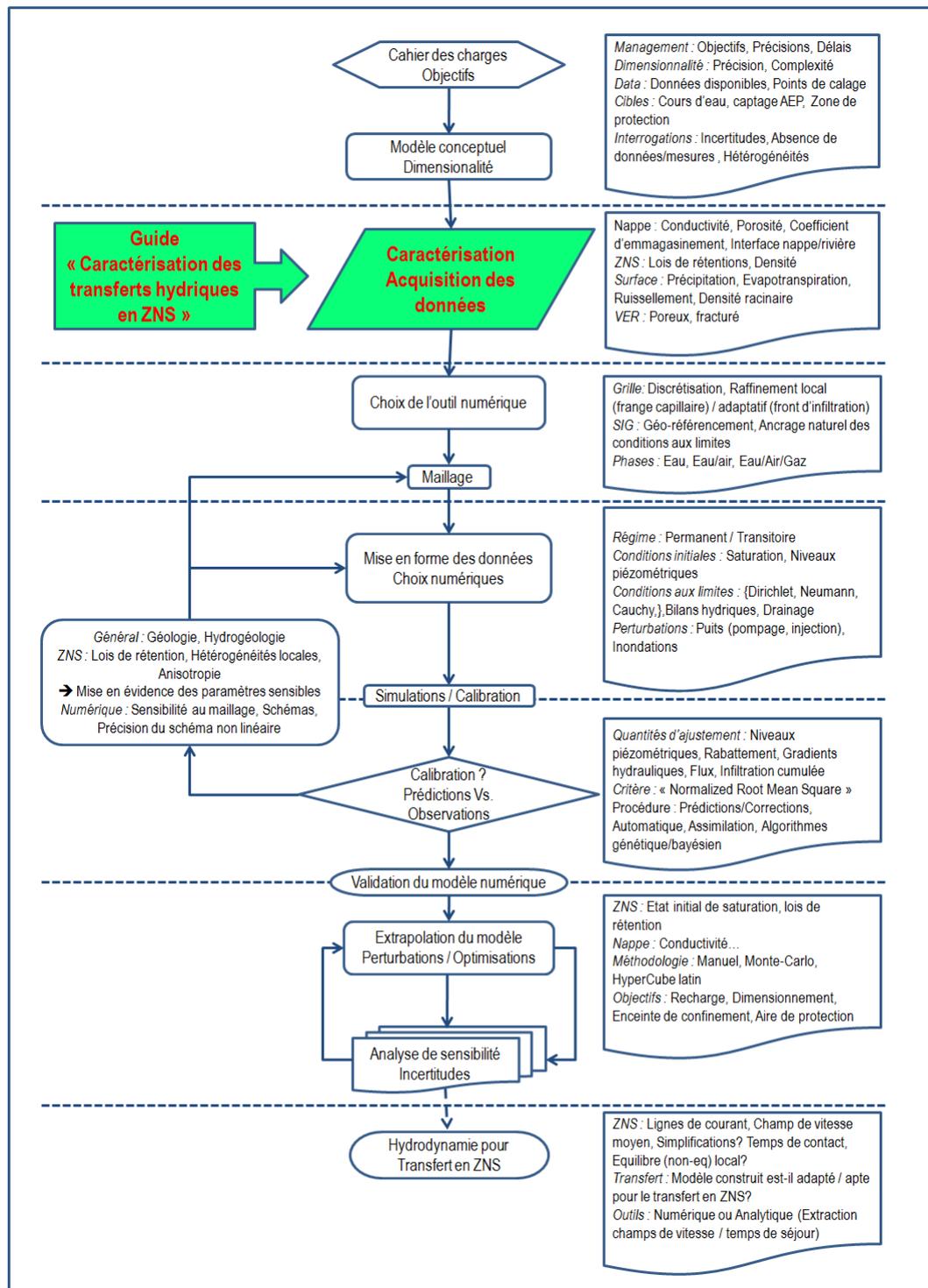


Figure A I : Etapes générales et pratiques clés dans la mise en œuvre d'une étude hydrogéologique avec prise en compte de la ZNS (adapté de Batu, 2006)

## B. Logigramme pour la mise en œuvre d'une modélisation des transferts en ZNS

---

La figure suivante présente les étapes générales dans la construction d'un modèle de transfert en ZNS ainsi que les points clés associés.

### Référence :

Batu V. (2006). Applied flow and Solute Transport modeling in aquifers fundamental principles and analytical and numerical methods, Taylor & Francis.

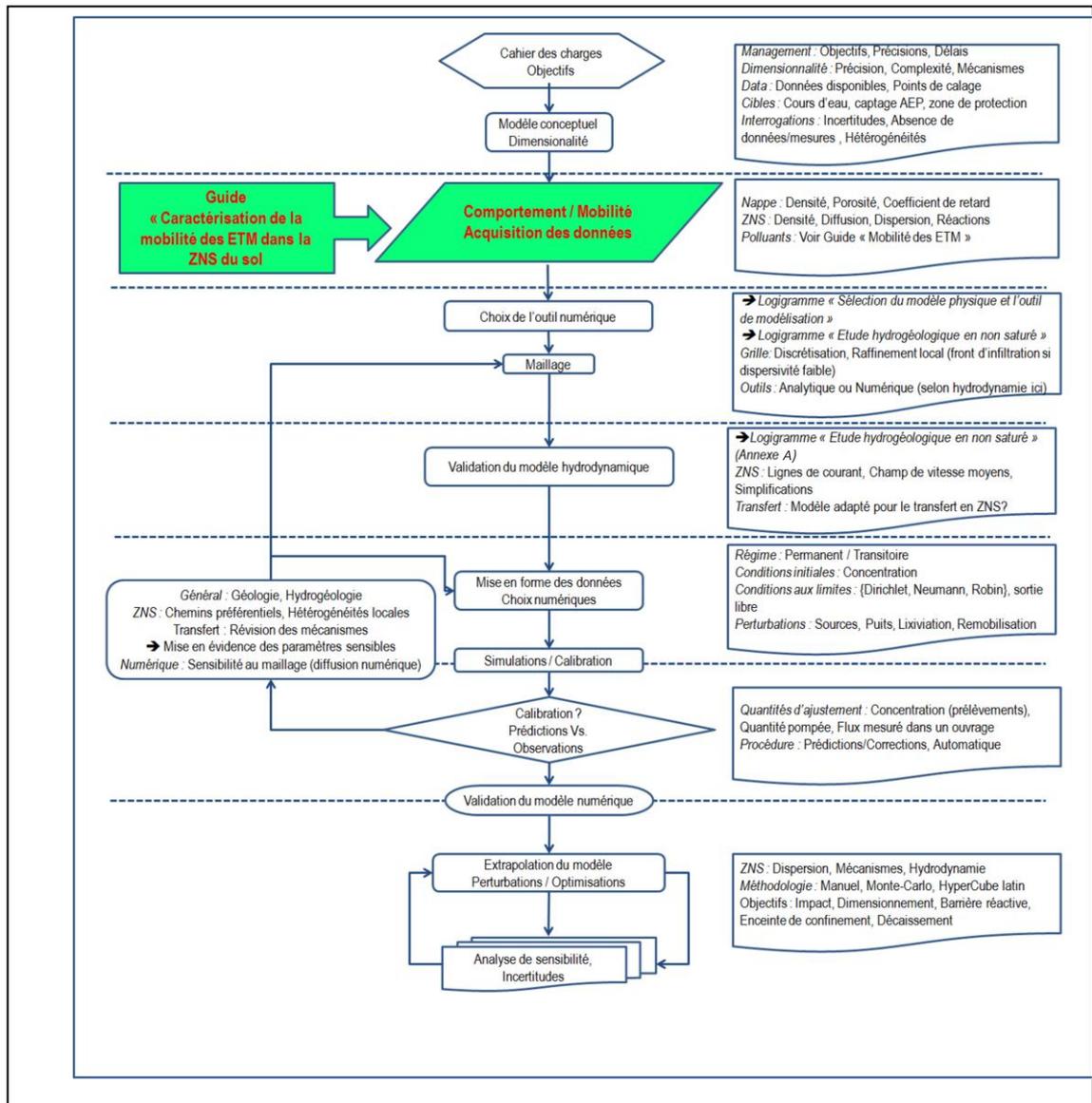


Figure B 1: Etapes générales et pratiques clés dans la mise en œuvre d'une étude hydrogéologique avec prise en compte des transferts en ZNS et (adapté de Batu, 2006)

## C. Méthodes inverses, sensibilité des paramètres et incertitudes

---

La démarche du modélisateur est souvent présentée sous un angle déterministe alors que la connaissance du milieu, des mécanismes physiques et de la paramétrisation des modèles est en pratique imparfaite et incomplète. Différentes analyses liées à l'incertitude vis-à-vis de cette connaissance peuvent être conduites dans le cadre de l'évaluation de risques pour les eaux souterraines. Il convient de distinguer l'*analyse d'incertitudes*, laquelle implique l'incertitude de la réponse du modèle en raison d'une connaissance imparfaite d'un certain nombre de variables et mécanismes, de l'*analyse de sensibilité* qui étudie le comportement du modèle et la dépendance de sa réponse aux paramètres d'entrée. Les *méthodes inverses* déroulent alors souvent des procédures proches de l'analyse de sensibilité lorsqu'elles cherchent à identifier les paramètres influents par rapport à des critères/objectifs donnés. L'*analyse de décision* est l'étape permettant d'effectuer des choix, des décisions ou actions optimaux dans un ensemble d'alternatives, ceci en fonction des incertitudes et des conséquences associées. (Paleologos, 2005).

### I. Méthodes inverses

#### A. Problématique et Limites

Dans le cas des écoulements et transferts en ZNS, les méthodes inverses cherchent à identifier un jeu de paramètres optimal, à même de modéliser le comportement du système et de reproduire les mesures d'intérêts. Ces méthodes sont peu à peu industrialisées dans les outils numériques mais restent encore de l'ordre du verrou technologique malgré une demande sociétale et des besoins croissants.

En effet, l'inversion, qu'elle soit réalisée par une approche automatique, stochastique, génétique ou bayésienne, nécessite de tester de nombreux jeux de données, balayant une large gamme de paramètres et mettant parfois en difficulté la robustesse des modèles numériques. Un calcul direct, rapide est souvent requis et rarement le cas dans le contexte insaturée (non-linéarité, 3D). La question du type de modèle peut alors se poser : (i) un outil analytique offre l'efficacité en temps de calcul mais n'offre généralement qu'un nombre insuffisant de degrés de liberté (+ indéterminations) tandis (ii) qu'un modèle numérique, mécanistique induit un coût CPU unitaire (ou temps d'exécution) plus élevé et permet de balayer l'influence d'un plus grand nombre de paramètres.

De plus, dans le cas de modèles spatialisés/maillés, le problème de la sur-paramétrisation – en regard des données disponibles pour le calage – peut rendre le modèle non définitif, notamment lorsque plusieurs jeux de paramètres d'intérêts différents produisent des résultats comparables. Le problème est ainsi souvent « mal posé » au sens mathématique, et n'admet généralement pas de solution unique. Ceci est d'autant plus vrai au niveau des processus hydrodynamiques, de la définition des lois de rétention et des caractéristiques du milieu. Des développements dans ces approches sont toujours en cours dans le domaine de la recherche, visant d'une part à diminuer le nombre d'échantillons nécessaires, à améliorer le lien entre la physique et les modèles mathématiques d'une autre part.

## B. Méthodes et Outils pour la modélisation inverse

La procédure de calage du modèle revient à minimiser une fonction objective, pertinente pour les phénomènes modélisés. Dans le cas de la description hydrodynamique de la ZNS, un exemple de fonction objective adimensionnelle, permettant de lier sur un même plan l'humidité à la succion, est proposé ci-après (d'après Hayek, 2008) :

$$O(\mathbf{p}) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{i=1}^{N_n} w_{ih}^{n+1} (h_i^{n+1}(\mathbf{p}) - \hat{h}_i^{n+1})^2 + \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{i=1}^{N_n} w_{i\theta}^{n+1} (\theta_i^{n+1}(\mathbf{p}, h_i^{n+1}(\mathbf{p})) - \hat{\theta}_i^{n+1})^2$$

Où  $\mathbf{p}$  contient les paramètres hydrodynamiques recherchés,  $h_i^{n+1}$  et  $\theta_i^{n+1}$  sont les pressions et humidités modélisées et mesurées (avec suffixe « ^ ») en chaque point du domaine ( $N_n$ ),  $w_{ih/\theta}^{n+1}$  représentant la mesures des erreurs associées et où  $N$  est le nombre de pas de temps (si données transitoires).

Dans le cadre des transferts en ZNS/ZS, les méthodes inverses ont d'abord traité de l'estimation de paramètres hydro-dispersifs, connaissant a priori la source de pollution. Cette problématique est ici similaire à celle de l'interprétation d'essais de traçage où un modèle convection-dispersion est ajusté sur la courbe de restitution dans un ou des ouvrages en aval. L'hydrodynamique est alors considérée comme a priori calée, connue à un intervalle de confiance près. En l'absence d'informations sur la source de pollution ou la chronique de rejet, l'information sur l'hydrogéologie est toutefois souvent incomplète (incertitudes sur les vitesses, écoulements préférentiels, anisotropie ou hétérogénéités) et ces approches ne peuvent être définitives notamment en raison de la corrélation forte liant le temps de transfert aux vitesses de transfert et la localisation de la source. Leur mise en œuvre peut toutefois donner des informations sur la localisation de la source, les volumes déversés et la chronique de rejet.

Des modèles numériques pour l'identification de paramètres, utilisant un modèle physique « boîte noire », sont disponibles :

- L'outil PEST (<http://www.pesthomepage.org>) est ainsi librement disponible et peut permettre au modélisateur de coupler son modèle physique avec cet estimateur de paramètres. Cet outil offre également des possibilités dans l'analyse de sensibilités, traitement des incertitudes.
- Les outils numériques hydrogéologiques sont généralement intégrateurs de solutions pour l'estimation de paramètres : GMS, VISUAL MODFLOW et FEFLOW par exemple intègrent PEST dans leur suite logicielle.
- Plus spécifique car basé sur un ensemble de solutions analytiques, l'outil STANMOD permet d'estimer des paramètres de modèles de transfert en équilibre/non équilibre (CXTFIT en 1D, 3DADE en 3D) et est souvent utilisé dans le cadre des essais batch/colonnes en laboratoire.

## **II. Analyse de sensibilité des paramètres**

L'analyse de sensibilité permet d'établir une mesure probabilistique de l'importance de chaque variable incertaine dans la réponse du modèle. Sa mise en œuvre doit permettre de quantifier des probabilités de comportement (recharge, temps de transfert jusqu'à un exutoire, dépassement de seuil en nappe...). Un système est dit sensible à une variable lorsqu'une petite modification de celle-ci induit une grande différence dans la réponse du modèle.

Si en condition saturée et régime permanent, la conductivité hydraulique seule influence les niveaux piézométriques, l'état hydraulique du milieu en conditions transitoires est alors également influencé par la porosité, le coefficient d'emménagement. La prise en compte de la zone non saturée au sein du modèle complexifie fortement la réponse du domaine car s'ajoute l'ensemble des paramètres définissant les lois de rétention en non saturé.

La sensibilité des paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs est souvent étudiée indépendamment et les corrélations entre paramètres ne sont pas encore bien connues (Pan, 2011). Par exemple, le temps de transfert d'un traceur à travers la ZNS n'est pas de la même façon influencé par la conductivité hydraulique selon l'état du milieu - les phénomènes de capillarité et la saturation initiale joueraient un rôle plus important dans des sols initialement secs- et les conditions aux limites selon qu'on est dans un scénario de déversement ou plutôt de suintement. La Figure C I illustrant ceci est établie à partir de modélisations 1D dans une colonne pour différents types de sols et selon deux scénarios (A : déversement, B : suintement).

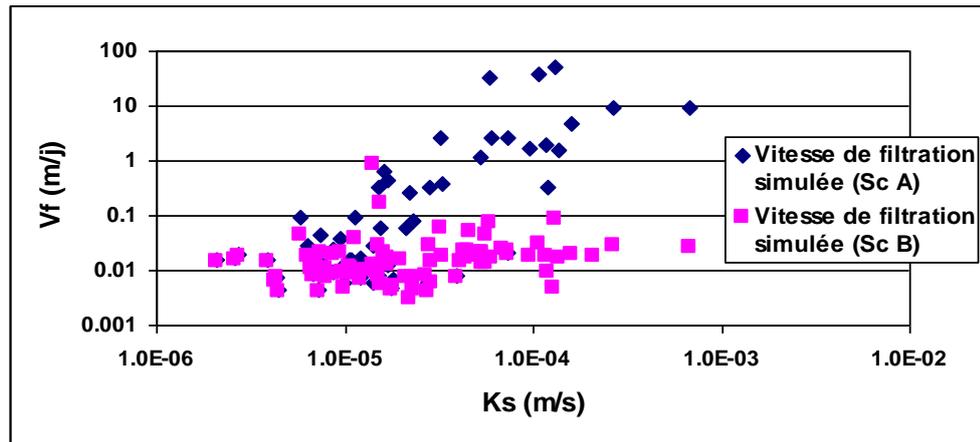


Figure C1 : Vitesses de transferts moyennes modélisées en 1D pour différents types de sols selon deux scénarios de rejet (A : déversement ; B : suintement)

Dans le cadre du projet ANR TRANSAT, les essais et les modélisations associées avaient permis de mettre en avant l’influence de la saturation initiale en 3D sur le temps de transfert et l’étalement du panache d’un traceur non réactif, entraînant des concentrations d’un ordre de grandeur inférieure et une apparition deux fois plus lente en conditions sèches.

Des études sur la sensibilité d’un ou plusieurs paramètres sont disponibles dans la littérature. Piggott (1996) et Boateng (1999) mettent en évidence la sensibilité significative des courbes de percées à la teneur en eau à saturation à partir de simulations probabilistes en 1D et 2D, mais concluent différemment quant à l’influence d’autres paramètres tels que la diffusion moléculaire ou le paramètre de forme  $n$ . La contribution de la frange capillaire aux écoulements locaux et notamment horizontaux est étudiée dans Berkowitz (2004) tandis que Kartha (2007) met en évidence le lien entre l’augmentation de la teneur en eau immobile et la vitesse d’apparition du traceur (notamment due à une vitesse de pore plus importante en ce cas).

### III. Analyse d’incertitudes (Neuman, 2003) :

Définie précédemment, l’analyse d’incertitudes concerne l’ensemble des questions liées au manque de connaissances dans la démarche du modélisateur. Ces questions peuvent porter aussi bien sur la construction du modèle conceptuel (homogène/hétérogène, 1D ou 3D pour la ZNS...) que sur la définition mathématique (quelles lois de rétention ? quels processus géochimiques ?) ou même la paramétrisation du modèle numérique.

L’analyse d’incertitudes a largement recours aux méthodes de type Monte-Carlo pour propager l’incertitude des paramètres d’entrée à travers le modèle. Cette approche suppose que les phénomènes modélisés peuvent être représentés par un jeu d’équations et un

paramétrage associé mais avec une incertitude sur ce dernier. Les inconnues sont alors considérées comme des variables incertaines, pouvant être décrites par leur moyenne, écart-types et fonctions de densité de probabilité. Le champ d'applications des méthodes Monte-Carlo appliqués aux écoulements et transferts en zone non saturée est alors très large, pouvant être mises en œuvre afin de produire des champs aléatoires hétérogènes, des conditions aux limites variables ou plus simplement de prendre en compte des gammes de paramètres d'entrée. Toutefois, lorsque les données ne sont pas suffisantes pour construire des lois de probabilité propres à ses échantillons, il est nécessaire d'avoir recours à une information extérieure (données issues de la littérature, bases de données), connue sous le terme d'*a priori*.

S'agissant de la sélection de paramètres, il est par exemple possible de réduire l'incertitude intrinsèque en combinant l'information a priori aux observations terrain (essais de perméabilité, méthode BEST pour les lois de rétention, valeurs de  $K_D$  issues d'essais batchs). Dans le cas de la caractérisation des lois de rétention  $h(\theta)$  et  $k(\theta)$ , la base de données Rosetta (Schaap, 2001) permet de donner une estimation *a posteriori* de l'incertitude associée à l'ensemble des paramètres en fonction de la typologie des sols étudiés. Cette actualisation de l'incertitude permet également de rendre l'incertitude plus réaliste en prenant en compte les échantillons expérimentaux propres. Si l'actualisation est ici réalisée à travers l'outil avec une méthode de type réseaux de neurones, les méthodes bayésiennes fournissent également un cadre mathématique dans la construction de fonctions de densité de probabilité (Meyer, 1997).

#### Références:

- Berkowitz B., Silliman S. E., Dunn A. M. (2004). Impact of the Capillary Fringe on Local Flow, Chemical Migration, and Microbiology, *Vadose Zone Journal*, 3:534–548.
- Boateng S., Cawfield J. D. (1996). Two-dimensional analysis of contaminant transport in the unsaturated zone, *Groundwater* Vol. 37 N.2.
- Evan K. Paleologos, T. Avaniidou, N. Mylopoulos (2006). Stochastic analysis and prioritization of the influence of parameter uncertainty on the predicted pressure profile in heterogeneous, unsaturated soils, *Journal of Hazardous Materials* 136 137–143.
- Hayek M., F. Lehmann, P. Ackerer (2008). Adaptive multi-scale parameterization for one-dimensional flow in unsaturated porous media. *Advances in Water Resources*, 31 (1), pp. 28-43.
- Kartha S. A. et Srivastava R. (2008). Effect of Immobile Water Content on Contaminant Transport in Unsaturated Zone, *Journal of Hydro-environment Research*, 1(3-4), pp.206-215.

Meyer P.D., Rockhold M.L., Gee G.W. (1997). Uncertainty Analyses of Infiltration and Subsurface Flow and Transport for SDMP Sites, NUREG/CR-6565, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. 20555-0001.

Neuman S.P., Wierenga P.J (2003). Comprehensive Strategy of Hydrogeologic Modeling and Uncertainty Analysis for Nuclear Facilities and Sites, NUREG/CR-6805.

Pan F. Zhu J., Ye M. Pachepsky Y-A., Whu Y-S. (2011). Sensitivity analysis of unsaturated flow and contaminant transport with correlated parameters, Journal of Hydrology 397 238-249.

Piggott J. H., Cawfield J. D. (1996). Probabilistic sensitivity analysis for one-dimensional contaminant transport in the vadose zone, Journal of Contaminant Hydrology 97-115.

Schaap M. G., F. J. Leij and M.Th van Genuchten (2001). ROSETTA: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. Journal of Hydrology, 251,163-176.

## D. Validation du modèle

---

### I. Validation de la modélisation des écoulements

La validation du modèle d'écoulement est réalisée en comparant les données hydrogéologiques observées et calculées (niveaux piézométriques, gradients hydrauliques, sens d'écoulement, vitesses d'écoulement, ...).

Suivant l'échelle spatiale, la fenêtre temporelle et les variations piézométriques relevées, il peut être suffisant de considérer les niveaux piézométriques moyens.

Dans le cas d'un calage sur des niveaux piézométriques moyens, les normes ASTM (American Society for Testing and Materials, 2006) recommandent le calcul de l'erreur de type "Normalized Root mean squared error" afin de mesurer quantitativement l'erreur du modèle :

$$\text{Normalized RMS} = \frac{100}{H_{\text{observé}}^{\text{max}} - H_{\text{observé}}^{\text{min}}} \cdot \frac{\sqrt{H_{\text{calculé}} - H_{\text{observé}}^2}}{n} \text{ (en \%)}$$

$H_{\text{calculé}}$  valeur piézométrique calculée [L]

$H_{\text{observé}}$  valeur piézométrique observée [L]

$H_{\text{observé}}^{\text{max}}$  valeur piézométrique maximale observée [L]

$H_{\text{observé}}^{\text{min}}$  valeur piézométrique minimale observée [L]

$n$  nombre de données

Selon ces normes, une différence de 10% est jugée acceptable.

Le calage peut être réalisé manuellement (prédiction/correction) ou être automatisé (cf. Annexe C).

Enfin, dans le cas de la modélisation en ZNS, il est conseillé de valider également la convergence en maillage du modèle numérique, notamment dans le cas de modélisation de transfert avec présence de fronts avec forte différence de saturation. Cette étape consiste à vérifier qu'une modification du maillage n'entraîne pas de variations importantes des résultats.

### II. Validation de la modélisation du transport

Il peut être plus difficile de calibrer un modèle de transfert dans la mesure où le champ de vitesses dérive du modèle piézométrique amont et dépend donc de la qualité du modèle hydrodynamique construit en amont. De plus, un modèle hydraulique ne permet pas forcément de mettre en évidence des cheminements préférentiels ou des discontinuités locales influençant fortement les voies de transfert.

Référence :

American Society for Testing and Materials, Reapproved 2006, Standard Guide for Subsurface Flow and Transport Modeling - D 5880.

## E. Théorie du $K_D$ (Bataillard et al., 2008)

---

### I. *Isotherme linéaire : théorie du $K_D$*

Le coefficient de distribution  $K_D$ , quantifie la distribution d'un élément chimique donné entre les phases solide et liquide. Il s'agit de l'application au sol d'une théorie initialement développée pour les interactions gaz/solide.

L'équation reliant la concentration dans le solide avec la concentration dans la solution s'écrit :

$$C_{\text{solide}} = K_D \cdot C_{\text{liquide}}$$

### II. *Isotherme non linéaire décrite par le modèle de Langmuir*

Souvent les courbes expérimentales s'éloignent du domaine de linéarité lorsque les concentrations en élément initiales mises en contact avec le sol augmentent.

Pour modéliser certaines de ces courbes, le modèle de Langmuir introduit un terme représentant une quantité maximale de l'élément étudié qui peut être adsorbée,  $C_{\text{solide}}^{\text{max}}$ . L'équation reliant la concentration dans le solide avec la concentration dans la solution s'écrit, alors :

$$C_{\text{solide}} = C_{\text{solide}}^{\text{max}} \cdot \frac{K_L C_{\text{liquide}}}{1 + K_L C_{\text{liquide}}}$$

$K_L$  est un coefficient lié à la capacité d'adsorption. Le modèle suppose donc un nombre fini de sites à la surface de la phase solide.

### III. *Isotherme non linéaire décrite par le modèle de Freundlich*

Une autre façon de modéliser les résultats expérimentaux consiste à utiliser le modèle de Freundlich. Ce modèle ne considère pas un nombre fini de sites à la surface du solide, mais qu'il existe des interactions entre les ions s'adsorbant. Le modèle considère le solide comme une surface hétérogène ayant une surface « multi-site » définie par un continuum d'énergie d'adsorption décrite par une distribution exponentielle. Cette hypothèse se traduit dans l'équation par l'ajout d'un facteur empirique,  $n$ , calculé par le modèle, et dont la valeur est inférieure à 1. Sur le plan phénoménologique, cela signifie qu'à forte concentration, un même cation a plus de mal à s'adsorber car les sites à forte affinité sont d'ores et déjà occupés par un de ces congénères.

L'équation reliant la concentration dans le solide avec la concentration dans la solution s'écrit, alors :

$$C_{\text{solide}} = K_F \cdot (C_{\text{liquide}})^n$$

$K_F$  est un coefficient lié à la capacité d'adsorption. Si  $n=1$ , l'isotherme est linéaire et on retrouve le formalisme du  $K_D$ .

Référence :

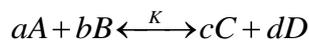
Bataillard Ph., Guérin V. (2008). CAPHEINE : Caractérisation des phénomènes de transfert en zone insaturée des éléments traces : bibliographie, rapport final, BRGM/RP-56024-FR. 202 p.

## F. Principaux formalismes utilisés en modélisation géochimique vus au travers de l'exemple de PHREEQC

---

### I. La spéciation en solution et le calcul des indices de saturation

Toute réaction faisant réagir en solution les éléments ou molécules A et B pour former ou libérer les éléments ou molécules C et D, peut s'écrire de la manière suivante :



La double flèche signifie que la réaction est à l'équilibre. Celui-ci est caractérisé par sa constante réactionnelle K, qui ne dépend que de la température et qui, d'après la loi d'action de masse, est égal à :

$$K = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = \frac{[C]^c [D]^d \gamma_c \cdot \gamma_d}{[A]^a [B]^b \gamma_a \cdot \gamma_b}$$

Où les termes entre parenthèses sont les activités des espèces en solution qui se calculent à partir des concentrations (entre crochets) et des coefficients d'activités,  $\gamma$ . Ces coefficients traduisent les interactions entre les espèces et les autres constituants du système. Il est lui-même calculé par le programme en utilisant différents formalismes qu'il est possible de choisir en fonction du système étudié. Pour les systèmes naturels, le formalisme généralement utilisé est celui de Davis qui s'exprime de la manière suivante :

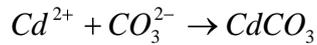
$$\text{Log } \gamma_i = -Az_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

Avec  $I = 0.5 \sum C_i z_i^2$ , la force ionique de la solution,  $C_i$ , la concentration de l'ion i et  $z_i$ , sa charge. A est une constante qui ne dépend que de la température (= 0.5 à 25°C). Le calcul de la force ionique nécessite de connaître les concentrations de toutes les espèces en solution.

Ce faisant le programme calcule la répartition des espèces ainsi que les indices de saturation (IS) des solides connus dans sa base de données, à partir de la composition initiale de la solution. Une première application est de tester l'importance du phénomène de précipitation sur le contrôle éventuel des solutés de la colonne d'eau au cours du temps. Les

activités des espèces libres susceptibles de réagir ensemble étant connues, le programme compare leur produits de solubilité aux constantes de la base de données.

Par exemple, prenons le cas du carbonate de cadmium, l'otavite. La réaction de précipitation s'écrit :



Le produit de solubilité est une constante qui s'écrit :

$$K_s = (Cd^{2+}) \cdot (CO_3^{2-}) = cste$$

Dans la solution complexe, notée « a », PHREEQC permet de calculer les activités des ions  $(Cd^{2+})_a$  et  $(CO_3^{2-})_a$ . Le produit de ces activités,

$$K_{sa} = (Cd^{2+})_a \cdot (CO_3^{2-})_a$$

peut alors être comparé au produit de solubilité de l'otavite disponible dans la base de données, via le calcul de l'indice de saturation  $IS$  :

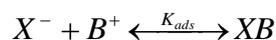
$$IS = \log \frac{K_{sa}}{K_s}$$

Si  $IS \geq 0$  cela signifie que  $K_s \leq K_{sa}$  et donc que la solution est sursaturée vis-à-vis de l'otavite. Comme une solution tend toujours à se rapprocher de son état d'équilibre thermodynamique, une sursaturation induit la précipitation du minéral considéré afin que les activités des ions diminuent et que  $K_{sa}$  devienne égale à  $K_s$ .

Au contraire, si  $IS \leq 0$  la solution est sous-saturée si bien que la précipitation du minéral concerné est impossible ; les concentrations des solutés ne sont pas contrôlées par sa formation mais par un autre mécanisme, comme l'adsorption par exemple.

## II. L'échange cationique (ou quantification de l'adsorption)

PHREEQC utilise la loi d'action de masse et définit des demi-réactions entre une espèce aqueuse et un site d'échange fictif inoccupé,  $X$ .



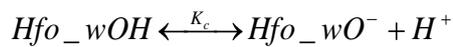
Ces sites d'échange possèdent une activité chimique. Par défaut, le coefficient d'activité est considéré égal à 1. Le nombre de site d'échange par unité de masse d'échangeur, exprimée

en mol/g par exemple, est assimilée à la capacité d'échange (CEC) du système. Pour réaliser ces calculs, le programme doit également connaître la valeur des constantes d'échange.

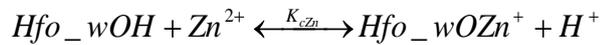
### III. La complexation de surface

PHREEQC propose différents modèles de complexation avec ou sans prise en compte du potentiel électrostatique de surface. Différents types de sites peuvent également être pris en compte. La base de données incluse dans PHREEQC permet de considérer la ferrihydrite (Hfo = hydrousferricoxide) avec 2 types de sites : Hfo\_s et Hfo\_w complexation forte et faible respectivement sur la base des travaux de Dzombak et Morel (1990).

Hfo\_wOH correspond à une surface neutre, dont la réaction de dissociation va s'écrire :



La réaction de compétition avec le proton et un cation métallique, comme par exemple  $\text{Zn}^{2+}$ , va quant à elle s'écrire :



Outre les constantes de complexation pour chaque métal et chaque type de site, les paramètres d'entrée nécessaires concernent :

- le nombre de sites w et s disponibles (en mol),
- la surface spécifique de la phase complexante (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ),
- la quantité totale de cette dernière présente dans le système (en g).

### IV. La cinétique des réactions

Souvent, les minéraux, les matières organiques ainsi que les autres réactifs des sols ne réagissent pas jusqu'à atteindre l'équilibre dans la période de temps d'une expérience ou d'un suivi de site de quelques semaines. PHREEQC permet de prendre en compte des aspects cinétiques, en imposant des vitesses de réaction.

Le contrôle cinétique d'une réaction induit une évolution de la concentration d'une espèce

i en fonction du temps,  $\frac{dm_i}{dt}$ , d'après l'équation suivante :

$$\frac{dm_i}{dt} = c_{i,k} R_k$$

Avec  $c_{i,k}$ , le coefficient stœchiométrique de l'espèce i, et  $R_k$ , une constante correspondant au taux de réaction exprimé en mol/kg/s.

Référence :

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990). Surface complexation modeling – Hydrous ferric oxide. John Wiley, 393 p.

## G. Outils de modélisation disponibles

---

### I. Outils analytiques

Les outils analytiques/semi-analytiques présentent l'intérêt (i) de par leur rapidité de mise en œuvre dans le cas d'études réactives et (ii) peuvent aider au dimensionnement d'essais/expériences/simulations. La plupart des outils sont dédiés au transport multidimensionnel de solutés et peuvent inclure une variété de processus réactionnels (dégradation, sorption, volatilisation, voire cinétique du 1<sup>er</sup> ordre).

Quiot F. (2008) émet des recommandations précises permettant de porter le choix du modèle vers une solution analytique ou plutôt vers un modèle numérique.

On donne dans ce qui suit des outils ou même des solutions analytiques répondant à des schématisations de comportement dans la ZNS.

#### A. Outils analytiques pour l'hydrodynamique en ZNS

Dans le cas de l'infiltration en ZNS, les solutions analytiques pour l'écoulement sont rarement disponibles ou utilisent des formulations très spécifiques pour les courbes de rétention (Green et Ampt (1911), Philip (1957)). Ces solutions sont souvent utilisées pour l'estimation inverse de paramètres hydrodynamiques (conductivité, sorptivité) à partir d'essais d'infiltrométrie. Dans le cas de simulations directes, des modèles numériques plus précis (HYDRUS-1D, librement disponible), peuvent être utilisés en alternative.

L'équation de Green et Ampt permet de localiser le front d'infiltration d'une lame d'eau constante dans un sol homogène, de profondeur infinie où les caractéristiques de sols (porosité, conductivité) sont supposées invariantes. Ni la nappe ni la frange capillaire ne sont alors prises en compte. La solution est adaptée depuis l'équation de Richards, supposant initialement une teneur en eau invariante et un débit d'infiltration en condition limite supérieure. Le modèle de Green et Ampt postule alors que :

- le profil  $\theta(z)$  est en forme de « marche d'escalier », avec en haut une zone saturée se déplaçant en piston. Cette zone saturée est limitée par un front d'infiltration dont la forme ne varie pas dans le temps, en dehors de cette zone  $\theta = \theta_i$  ;
- $K = K_{sat}$  pour  $\theta = \theta_s$  et  $K \approx 0$  pour  $\theta = \theta_i$ .

D'après ce modèle, la position du front d'infiltration ( $z^f$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$-z^f - \Delta h \log\left(1 - \frac{1}{\Delta h} \cdot z^f\right) = \frac{K_{\text{sat}}}{\Delta\theta} \cdot t$$

avec  $\Delta\theta = \theta_s - \theta_i$  ;  $\Delta h = h^s - h^f \approx -h(\theta_i) > 0$  et  $z^f < 0$  (l'axe z est dirigé vers le haut, l'origine est à la surface du sol).

## B. Outils analytiques pour le transfert en ZNS

Trolborg (2009) associe des solutions analytiques et schématisations courantes de transferts en ZNS.

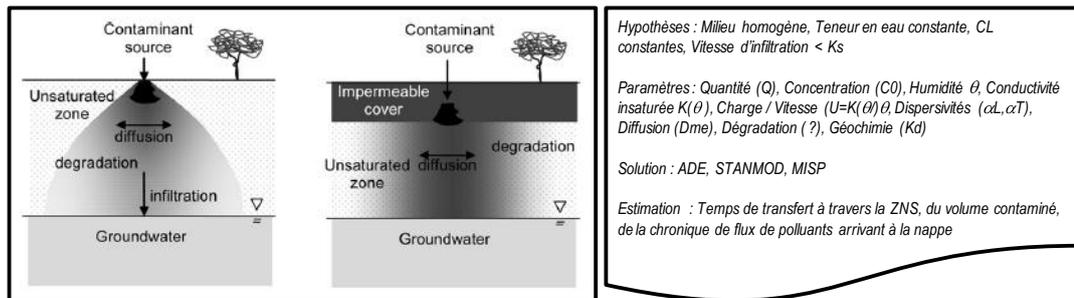


Figure K1 : Schématisations d'applications des solutions analytiques pour le transfert en ZNS (adapté de Trolborg, 2009)

Parmi les différentes solutions analytiques existantes, on peut citer :

- VLEACH (Center for Subsurface Modeling Support, 1997), qui simule la migration verticale 1D de solutés depuis la surface jusqu'au toit de la nappe (vitesse et teneur en eau imposées et constantes) ;
- STANMOD (Simunek, 1999), qui intègre plusieurs outils de simulation 1D, 2D, 3D du transport de solutés en prenant en compte des réactions d'équilibre et de non équilibre chimique. Cet outil inclut également une méthode d'inversion de paramètres permettant d'ajuster un modèle analytique à des résultats expérimentaux ;
- MISP (Guyonnet, 2001), qui calcule l'impact sur les eaux souterraines, d'une source de pollution située au-dessus de la nappe phréatique. La principale caractéristique de MISP par rapport à des outils existants analogues, réside dans le fait que ce modèle ne fait pas appel à l'hypothèse d'une "couche de mélange" pour calculer la concentration en polluant dans l'eau souterraine à l'aplomb de la source de pollution. Le modèle combine, par convolution, une solution analytique pour la migration verticale à travers une couche surplombant l'aquifère (vitesse et teneur en eau imposées et constantes), avec une solution proposée par Galya (1987), pour la migration tri-dimensionnelle à partir d'une source plane située à la surface de la nappe.

Tout travail de modélisation plus poussé requiert le plus souvent la mise en œuvre de codes numériques.

## **II. Outils numériques**

### **A. Codes géochimiques**

Les principaux modèles utilisés actuellement pour le transfert des polluants sont regroupés dans le Tableau K I. L'ensemble des données, synthétisées dans le rapport du projet OPUSS (Le Guern et al., 2012), proviennent des descriptions fournies par le créateur du modèle et de synthèses bibliographiques préexistantes, issues de rapports BRGM, INERIS, ADEME et IAEA et de thèses.

Propriété	EQ3/6	MINTEQA2 (VMINTEQ)	PHREEQC2	REACT (GWB)	CHES5	WHAM / SCAMP	BIOKEMOD *	SCS utilisé par MARTHE (Simulateur Chimique Spécifique)
<b>Modèle d'activité ionique</b>	- Debye-Hückel étendu - Davies - Pitzer	- Debye-Hückel étendu - Davies	- Debye-Hückel étendu (Wateq) - Davies - Pitzer	- Debye-Hückel étendu (B-dot) - Pitzer (Harvie-Moller-Weare)	Davies	- Sans correction - Debye-Hückel étendu - Davies	Davies	- Debye-Hückel - Davies - Pitzer
<b>Réactions rédox</b>	Couples redox	- Couples redox - Base sur l'activité de l'électron	- Couples redox - Base sur l'activité de l'électron	Couples redox	Couples redox	Non	Couples redox	Pour la simulation du transport réactif, MARTHE est couplé à un Simulateur Chimique Spécifique (SCS), spécialement conçu pour un cas d'étude. Le SCS est construit en se basant par exemple sur les processus géochimiques majeurs identifiés lors de l'interprétation des données géochimiques et minéralogiques collectées in situ.
<b>Solutions solides (S/S)</b>	- S/S idéales multiples - S/S non idéales binaires, ternaires	Non	- S/S idéales multiples - S/S non idéales binaires, ternaires	Non	Non	Non	Non	
<b>Phases gazeuses</b>	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (volume ou pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	Oui (pression fixe)	?	
<b>Echanges ioniques</b>	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	
<b>Modèle de complexation de surface</b>	Non	- Double couche - Triple couche - Calcul de la composition de la couche électrostatique Stockholm Humic Model	- Double couche - sans correction électrostatique - Calcul de la composition de la couche électrostatique	Double couche	Double couche	- Modèle à capacité variable sur les oxydes - Modèle V ou VI de Tipping sur les substances humiques	- Triple couche - Modèle à capacité constante	
<b>Fractionnement isotopique</b>	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non	Non	
<b>Cinétique (redox)</b>	Oui	Non	Oui	Oui (+redox)	Oui (+redox)	Non	Oui (?)	
<b>Température variable</b>	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non	Non	
<b>Solveur d'équation</b>	- Newton-Raphson - Série de Taylor	Newton-Raphson	Newton-Raphson	Newton-Raphson	Newton-Raphson		Newton-Raphson	

Tableau K1 : Principaux modèles de géochimie et leurs principales fonctionnalités (Burnol, 2006 ; IAEA, 2006 ; Lanini, 1999 ; Parkhurst et Appelo, 1999 ; Quiot, 2008 ; Salvage et Yeh, 1998 ; Van der Lee et De Windt, 2002).

(\*BIOKEMOD prend en compte les phénomènes biologiques).

Presque tous les codes couplés cités sont actuellement disponibles sur internet, soit en les téléchargeant gratuitement, soit en achetant une licence, soit en contactant l'équipe de développement. Il est à noter que la plupart de ces codes sont continuellement en développement et que de nouvelles fonctionnalités sont ajoutées à chacune de leur mise à jour.

On peut noter l'importance prise par PHREEQC-1D ou PHAST, des codes développés par l'USGS (United States Geological Survey). Le code de géochimie standard de facto aujourd'hui est le code PHREEQC-2. Ce code est disponible sur internet et est maintenu régulièrement à jour. Son originalité est que l'on peut télécharger les sources du code (en plus de son exécutable), ce qui permet de l'adapter éventuellement aux besoins spécifiques. Pour cette raison, il est déjà utilisé dans de nombreux codes couplés.

Tous les codes d'écoulement actuellement couplés à PHREEQC ne permettent cependant pas de simuler la non-saturation et le multiphasique en général, contrairement à un code comme TOUGHREACT. Celui-ci est aussi disponible avec les sources mais en payant une licence.

#### B. Codes de transport généralisé et codes couplés chimie / transport

Les principaux codes de transport généralisé et outils permettant un couplage chimie-transport en ZNS sont répertoriés dans le Tableau K II (liste non exhaustive) (Kaskassian et al., 2009).

Il est important de préciser que pour le choix d'un code couplé, il n'est pas nécessaire d'avoir recours obligatoirement au code le plus complexe possible. En effet, celui-ci peut s'avérer impossible à caler (à cause de données de calage insuffisantes). Le choix du modèle se fera donc également en fonction des données disponibles. L'utilisation des codes repose avant tout sur une bonne connaissance de leurs domaines de validité et de leurs limites. Par ailleurs, la plupart des codes possèdent les mêmes fonctions. La principale différence entre les codes de calculs géochimiques repose sur les bases de données thermodynamiques utilisées. La manière d'effectuer les calculs peut également être différente. Par exemple, PHREEQC ne fonctionne pas en « boîte noire » : l'utilisateur doit préciser exactement les contraintes du système. L'avantage est que le code n'inclut dans la solution que les éléments ayant été définis pour la modélisation. Ces modèles exigent cependant que le système soit bien connu et contraint (ce qui n'est pas toujours le cas).

### **III. Outils numériques complémentaires**

Les outils hydrogéologiques intègrent souvent un algorithme d'estimation de paramètres dans leur environnement logiciel. Le cas échéant, l'outil PEST peut être couplé au modèle numérique (utilisé ici en « boîte noire ») et offre la possibilité de calibrer automatiquement le modèle d'étude ou même de conduire une étude d'incertitudes/sensibilités. Plus spécifique, car basé sur un ensemble de solutions analytiques, l'outil STANMOD permet d'estimer des paramètres de modèles de transfert en équilibre/non équilibre (CXTFIT en 1D, 3DADE en 3D) et est souvent utilisé dans le cadre des essais batch/colonnes en laboratoire.

Le géo-référencement est de plus en plus utilisé et certains outils offrent leur propre solution pour baser la génération de maillages sur un support de cartes. Appliqué à la zone non saturée, leur intérêt peut apparaître limité dans la mesure où la plupart des simulations sont généralement à une échelle locale, investiguant quelques m<sup>3</sup> de milieu poreux.

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	réactions	numériques	
<b>Écoulement monophasique</b>					
<b>3D FEMWATER + 3D LEWASTE</b>	monophasique (eau), saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption (différents isothermes)	Réactions du 1 <sup>er</sup> ordre	3D, EF	Center for Exposure Assessment Modeling, USEPA. <a href="http://yosemite.epa.gov">http://yosemite.epa.gov</a>
<b>3FLO</b>	monophasique (eau), non saturé en milieux poreux et fracturés	convection, dispersion, sorption (cf. onglet réactions)	couplage géochimique: réactions de dissolution, oxydoréduction, spéciation... à l'équilibre ou avec cinétiques réactionnelles	Écoulement: éléments mixte-hybrides Transport: méthode de marche aléatoire	<a href="http://www.itsasca.fr/3flo.html">http://www.itsasca.fr/3flo.html</a>
<b>CHAIN_2D</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption, transfert de chaleur, équilibre entre phases	Réactions du 1 <sup>er</sup> ordre biodégradation séquentielle du premier ordre	2D, EF	Schaerlaekens et al., 1999 contact : Simunek, J. <a href="mailto:jsimunek@ussl.ars.usda.gov">jsimunek@ussl.ars.usda.gov</a>
<b>FEFLOW 5.2</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption	Réactions du 1 <sup>er</sup> ordre biodégradation séquentielle réaction ordre 0, 1 et Monod	3D, EF	<a href="http://www.wasy.de/english/produkte/feflow/index.html">www.wasy.de/english/produkte/feflow/index.html</a>
<b>FRAC3DVS (HydroGeoSphere)</b>	monophasique (eau), non saturé en milieux poreux et fracturés	Convection, dispersion, sorption (isotherme linéaire)	Réaction avec chaînes de dégradation ramifiées	3D, DF & EF	Therrien et Sudicky, 1996 Therrien et Sudicky, 2006 <a href="http://www.sciencesoftware.com/home.php?cat=263">http://www.sciencesoftware.com/home.php?cat=263</a>
<b>HydroBioGeo-Chem 1,2,3D (HBGC123D)</b>	monophasique (eau), non saturé en milieux poreux	Convection, dispersion, sorption	Réaction géochimie (via BIOKEMOD)	3D, EF	<i>Salvage et Yeh, 1998 ; Yeh et al., 1998</i> Gratuit <a href="http://hbgc.esd.ornl.gov/">http://hbgc.esd.ornl.gov/</a>
<b>HP1 (HYDRUS 1D + PHREEQC)</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption (non équilibre local), volatilisation (équilibre local), diffusion gazeuse, double milieux (MIM)	Réaction ordre 0 et 1 Réaction géochimie (via PHREEQC)	1D, EF	<a href="http://www.pcprogress.com/en/Default.aspx?H1D-HP1">http://www.pcprogress.com/en/Default.aspx?H1D-HP1</a>
<b>HYDRUS</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption (non équilibre local), volatilisation (équilibre local), diffusion gazeuse, double milieux (MIM), jusqu'à 15 espèces	Dépôt et remobilisation particulières Réactions 1 <sup>er</sup> ordre Biodégradation séquentielle	3D, EF	U.S. Salinity Laboratory, USDA. Simunek et al., 1998. <a href="http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8920">www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8920</a>

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	réactions	numériques	
<b>HYTEC (R2D2 + CHESS)</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption (non équilibre local), volatilisation (équilibre local), pas de diffusion gazeuse, double milieux (MIM)	Réaction géochimie (via CHESS)	2D, VF, optimisé pour calcul parallèle	Distribué par l'ensmp <a href="http://hr.geosciences.ensmp.fr/modelisation/hytec">http://hr.geosciences.ensmp.fr/modelisation/hytec</a>
<b>MODFLOW- SURFACT 3.0</b>	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 milieux et fractures	Réactions du 1 <sup>er</sup> ordre biodégradation avec réaction séquentielle du 1 <sup>er</sup> ordre pour une famille de 5 composés au maximum décroissance radioactive	3D, DF, schémas TVD	<a href="http://www.hglsoftware.com/Modflow_Surfact.cfm">www.hglsoftware.com/Modflow_Surfact.cfm</a>
<b>MODFLOW 2005 + PHT3D</b>	Monophasique (eau), non saturé (équation de Richards en 1D)	convection, dispersion, sorption (non équilibre local), double milieux	réaction du 1 <sup>er</sup> ordre, réaction séquentielle, réaction géochimique (via PHREEQC)	3D (non saturé 1D), DF PHT3D = couplage de MT3DMS - PHREEQC	MODFLOW 2005 : <a href="http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow2005/modflow2005.html">http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow2005/modflow2005.html</a> MT3DMS : <a href="http://hydro.geo.ua.edu/mt3d/">http://hydro.geo.ua.edu/mt3d/</a> PHREEQC : <a href="http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/">http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/</a> Interface Visual Modflow
<b>SUTRA</b>	Monophasique eau, non saturé (équation de Richards)	Convection dispersion, sorption (linéaire, Freundlich, Lamgmuir), transport de chaleur, mono composé	Réaction du 1 <sup>er</sup> ordre	2D/3D, mixte EF + DF	<a href="http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/sutra.html">http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/sutra.html</a>
<b>VS2DT 3.0</b>	monophasique (eau), non saturé (équation de Richards)	convection, dispersion, sorption (linéaire)	Réactions du 1 <sup>er</sup> ordre	2D (et 2D axisymétrique), DF	USGS <a href="http://water.usgs.gov/cgibin/man_wrdapp?vs2dt">http://water.usgs.gov/cgibin/man_wrdapp?vs2dt</a>

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	réactions	numériques	
<b>Écoulement diphasique</b>					
<b>MIN3P</b>	Diphasique (eau : transport convectif et dispersif ; gaz : transport diffusif uniquement) Milieu poreux et fracturé	convection, dispersion	Une loi cinétique générale est disponible pour représenter des réactions chimiques homogènes et hétérogènes Processus biologiques très simplifiés	3D	Mayer et al, 2002 Non accessible <a href="http://www.eos.ubc.ca/research/hydro/research/min3p/reactive_tran_web.htm">http://www.eos.ubc.ca/research/hydro/research/min3p/reactive_tran_web.htm</a>
<b>TOUGH2 2.0</b>	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 <a href="http://www-esd.lbl.gov/TOUGH2/">www-esd.lbl.gov/TOUGH2/</a>
<b>TOUGHREACT (TOUGH2 2.0 + REACT)</b>	diphasique (eau, gaz)	convection, dispersion, sorption, dissolution et volatilisation (cf. onglet réaction), transfert de chaleur, multicomposés	réactions géochimiques à l'équilibre ou avec cinétique	3D, DF	Xu et Pruess, 2001 <a href="http://esd.lbl.gov/TOUGHREACT/">http://esd.lbl.gov/TOUGHREACT/</a>
<b>MARTHE</b>	diphasique	convection, dispersion, sorption (linéaire, Freundlich, Langmuir), double milieu, transfert thermique	réaction du 1 <sup>er</sup> ordre, réaction séquentielle	3D, VF	BRGM <a href="http://www.brgm.fr/logiciel.jsp">http://www.brgm.fr/logiciel.jsp</a>
<b>Écoulement triphasique</b>					
<b>MUFTE_UG 3.8.2 (MULTIphase Flow, Transport and Energy Model on Unstructured Grid)</b>	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 <a href="http://www.iws.unistuttgart.de/institut/index_lehrstuhl.en.php?Abteilung=2">http://www.iws.unistuttgart.de/institut/index_lehrstuhl.en.php?Abteilung=2</a>
<b>NAPL3D</b>	triphasique (eau, gaz et organique)	convection, dispersion, sorption, échange entre phases (non équilibre local), un seul composé organique		3D, EF	Guarnaccia et al, 1997 <a href="http://www.epa.gov/ada/csmos/models/napl.html">www.epa.gov/ada/csmos/models/napl.html</a> gratuit

Nom de l'outil de calcul	Fonctionnalités				Disponibilité
	écoulement	dispersion, échanges entre phases	réactions	numériques	
<b>PORFLOW 5.5</b>	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 1 <sup>er</sup> ordre, et réaction séquentielles du 1 <sup>er</sup> ordre	3D, VF maillages non structurés, adaptatifs	<a href="http://www.acricfd.com/software/">www.acricfd.com/software/</a>
<b>SIMUSCOPP 2.9</b> (SIMULATION des Sites Contaminés par des Produits Pétroliers)	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, adsorption, échange entre phases (équilibre local), double- milieu, multicomposés	cinétique de type Monod, avec application 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 copropriétaires
<b>STOMP (Subsurface Transport Over Multiple Phases)</b>	triphasique (eau, gaz, phase organique)	convection, dispersion, sorption, dissolution non équilibre local, volatilisation, transfert de chaleur, multicomposés	réaction du 1 <sup>er</sup> ordre	3D, DF schémas TVD	White et al, 1992 <a href="http://stomp.pnl.gov/index.stm">http://stomp.pnl.gov/index.stm</a>
<b>UTCHEM 9.82</b>	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 1 <sup>er</sup> ordre ou instantané, inhibition, compétition entre enzymes et cométabolisme	3D, DF, divers schémas de transport	Pope et al., 1999 <a href="http://www.cpga.utexas.edu/utchem/">www.cpga.utexas.edu/utchem/</a> gratuit Interface graphique propriétaire, également interface graphique via GMS

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

Tableau K II : Liste d'outils de modélisation spécifiques à la zone non saturée (Kaskassian et al., 2009, Le Guern et al., 2012)



Références :

Burnol A. (2006). Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux. Rapport final, BRGM/RP-55042-FR.

Center for Subsurface Modeling Support (1997). VLEACH, a one-dimensional finite difference vadose zone leaching model - version 2.2 – developed for USEPA.

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.

Galya D. (1987). A horizontal plane source model for groundwater transport. Ground Water, v.25, no.6, pp.733-739.

Green W.H. et Ampt G.A. (1911). Studies on soil physics: 1, The flow of air and water through soils, J. Agric. Sci. 4, 1-24.

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

Guyonnet D. (2001). MISP\_v1. Un modèle analytique pour estimer l'impact de sources de pollution sur les eaux souterraines. Guide d'utilisation. Rapport BRGM RP-51039-FR.

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.

IAEA (International Atomic Energy Agency) (2006). Applicability of Monitored Natural Attenuation at Radioactively Contaminated Sites. Technical Reports Series, n° 445.

Lanini S. (1999). Modélisation couplée chimie-transport. Etude théorique et bibliographique. Rapport BRGM R40879, 47 p.

Le Guern C., B. Béchet, Y. Lotram, V. Gujisaite, N. Saiyouri, V. Guérin, M. Bouzit, H. Roussel avec la collaboration de T. Khalil, G. Boissard, G. Picot, A. Sbai, S. Béranger, M. Parmentier, N. Croiset, L. André, D. Guyonnet (2012) OPUSS : Etat de l'art et enquête sur les outils de modélisation du transport de polluants dans les sols et le sous-sol en milieu urbain, Rapport BRGM/RP-60997-FR (en cours de rédaction).

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.

Mayer K.U., Frind E.O., Blowes D.W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. Water Resources Research 38(9), p. 1174-1195.

Parkhurst D.L. et Appelo C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC version2: a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, Water-resources investigations report 99-4259.

Philip, J.R. (1969). Theory of infiltration. Adv. Hydroscience 5 : 215-296.

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.

Quiot F. (2008). Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines, rapport INERIS DRC-08-86031-00620A, 67 p.

Salvage K.M., Yeh G. (1998). Development and application of a numerical model of kinetic and equilibrium microbiological and geochemical reactions (BIOKEMOD). Journal of Hydrology 209(1-4), p. 27-52.

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.

Simunek J, Sejna M. and Van Genuchten T. (1999). The HYDRUS-2D Software Package for simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat and Multiple Solutes in Variably-Saturate Media Version 20, USSL, IGWMC, TPS 53.

Simunek, J., K. Huang, and M. Th. van Genuchten (1998). The HYDRUS code for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 6.0, Research Report No. 144, U.S. Salinity Laboratory, USDA-ARS, Riverside, California, 164pp.

Therrien, R. and Sudicky, E.A. (1996). Three-dimensional analysis of variably saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. Journal of Contaminant Hydrology. Vol. 23: 1-44.

Therrien, R. and Sudicky, E.A. (2006). HydroGeoSphere A three-dimensional numerical model describing fully integrated subsurface and overland flow and solute transport. User Guide, 218p.

Troldborg M., Binning P.-J., Nielsen S., Kjeldsen P., Christensen A.-G. (2009). Unsaturated zone leaching models for assessing risk to groundwater of contaminated sites, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 105, Issues 1-2, 27 February 2009, Pages 28-37, ISSN 0169-7722, 10.1016/j.jconhyd.2008.11.002.

Van der Lee J., De Windt L. (2002). CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. User's Manual. Report n°LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, [<http://chess.ensmp.fr/>].

White M.D., Lenhard R.J., Perkins W.A., Roberson K.R. (1992). Arid-1D engineering simulator design document. Pac. Northw. Lab., Richland, WA, Rep. PNL-8448.

Xu T., Pruess K. (2001). Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. American Journal of Science. Vol. 301: 16-33.

Yeh G.T., Salvage K.M., Gwo J.P., Zachara J.M., Szecsody J.E. (1998). HYDROBIOGEOCHEM: a coupled model of HYDROlogic transport and mixed BIOGEOCHEMical kinetic/equilibrium reactions in saturated-unsaturated media. Center for Computational Sciences Publication 0007, Report ORNL/TM-13668. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, [<http://hbgc.esd.ornl.gov/>].

## H. Fiches techniques de plusieurs outils de modélisation (Le Guern et al., 2012)

---

La présente annexe décrit les caractéristiques de trois outils de modélisation (FEFLOW, MARTHE et HP1), sous la forme de fiche technique.

### Références :

Le Guern C., B. Béchet, Y. Lotram, V. Gujisaite, N. Saiyouri, V. Guérin, M. Bouzit, H. Roussel avec la collaboration de T. Khalil, G. Boissard, G. Picot, A. Sbai, S. Béranger, M. Parmentier, N. Croiset, L. André, D. Guyonnet (2012) OPUSS : Etat de l'art et enquête sur les outils de modélisation du transport de polluants dans les sols et le sous-sol en milieu urbain, Rapport BRGM/RP-60997-FR (en cours de rédaction).

<b>Nom du modèle :</b>	<b>Feflow</b> <b>(version utilisée et renseignée dans cette fiche: v5.4</b> <b>dernière version: v6.0)</b>
------------------------	--

<b>Description</b>	Logiciel développé par DHI-WASY GmbH, branche allemande du groupe DHI (développe également des outils en hydrologie de surface). Feflow: logiciel de modélisation des écoulements, du transport de masse de substances dissoutes et de chaleur dans les zones saturée et non saturée du sol. Eléments finis
<b>Disponibilité</b>	<a href="http://www.feflow.info/">http://www.feflow.info/</a> Licence payante (version démonstration possible) Remarques: formation possible, existence d'un support technique et d'un forum
<b>Documents de référence (synthèses, user's guide...)</b>	Tous les documents sont disponibles sur <a href="http://www.feflow.info/manuals+M53a007fd986.html">http://www.feflow.info/manuals+M53a007fd986.html</a>

### Utilisation du modèle

Domaine utilisation	Recherche, Ingénierie
-> Exemples d'utilisation	Gestion des ressources aquifères Génie civi Environnement Exploitation minière
Fréquence d'utilisation	
Echelle d'application	Du laboratoire (colonne), au bassin versant...
Utilisateur concerné	Hydrogéologue
Niveau d'expertise requis	Ingénieur/Master, niveau d'expertise requis dépendant de la complexité du système à traiter

### Phénomènes pris en compte

Ecoulement	Feflow
<i>Dimension</i>	1D-2D-3D
<i>Milieu considéré</i>	Milieu poreux Possibilité de modéliser des éléments discrets (3 lois d'écoulement: Darcy, Hagen-Poiseuille et Manning-Strickler)
<i>Saturation du milieu</i>	Variable (saturé, non saturé) / saturé
<i>Régime</i>	Transitoire - Permanent
<i>Méthode de résolution</i>	Eléments finis (maillage triangulaire ou quadrangulaire)
<i>Ecoulement</i>	
<i>Nombre de phases</i>	Solide=0, liquide=1, gaz=0,
<i>Transport de fluide</i>	Advection / Dispersion / Diffusion
<i>Hétérogénéités physiques</i>	Possibilité de modéliser des éléments discrets (3 lois d'écoulement: Darcy, Hagen-Poiseuille et Manning-Strickler)
<i>Propriétés hydriques du sol</i>	Lois en non saturé: Van Genuchten, Brooks-Corey, Van Genuchten modifié, Haverkamp, Exponentiel, linéaire, définie par l'utilisateur Possibilité d'hystérésis
<i>Transport de chaleur</i>	Oui
<i>Processus biologiques</i>	Non
<i>Chemins préférentiels</i>	Pas de double porosité
<i>Transport de particules</i>	possibilité de trajectométrie (transport d'un traceur non réactif)
<i>Transport de phases gazeuses</i>	Non
<i>Conditions aux limites</i>	Dirichlet (potentiel imposé), Neumann (flux imposé), Cauchy (type "rivière"), Type "source/puits"
<i>Conditions initiales</i>	charge (pression ou teneur en eau) par zone/couche
<i>Autres</i>	Grande souplesse d'utilisation du maillage (déplacement de nœuds, mailles avec lignes courbes, ...).
<b>LIMITES</b>	Pas de possibilité de modéliser une couche biseauté (contrairement à Marthe par exemple)

Transport	Feflow
<i>Nombre de solutés</i>	<=100 000
<i>Réactivité</i>	Adsorption: linéaire, freundlich, langmuir
<i>Processus biologiques</i>	Dégradation: ordre 1, Michaelis-Menten, Réactions en chaîne, Définis par l'utilisateur
<i>Transport de particules</i>	possibilité de trajectométrie (transport d'un traceur non réactif)
<i>Transport de phases gazeuses</i>	non
<i>Conditions aux limites</i>	Dirichlet (concentration/température imposée), Neumann (flux imposé), Cauchy (type "rivière"), Type "source/puits"
<i>Conditions initiales</i>	
<i>Autres</i>	Prise en compte de la viscosité et de la densité (dans le cas d'intrusion saline par exemple)
<b>LIMITES</b>	

<b>Couplage avec SIG</b>	oui
--------------------------	-----

<b>Nom du modèle :</b>	<b>MARTHE</b>
<b>Description</b>	Modélisation des écoulements et du transport de masse et d'énergie en milieu poreux
<b>Disponibilité</b>	<p>1) Version gratuite en accès libre permettant de modéliser un grand nombre de systèmes aquifères réels. Version permettant uniquement les fonctionnalités d'Hydrodynamique et de Transport de Masse. Capacité limitée à 40000 mailles (encombrement total du parallélépipède), 300 colonnes, 300 lignes, 7 couches, 9 gigognes, 30000 pas de temps. Les fonctionnalités de Densité, Température, Zone Non Saturée, Multiphasique, Géochimie ne sont pas disponibles dans cette version.</p> <p>2) Version gratuite en accès libre de démonstration avec toutes les fonctionnalités, mais pour des maillages très limités (30 lignes, 30 colonnes, 3 couches, 36 pas de temps, 1 seul gigogne).</p> <p>3) Version en vente selon la demande, contacter <b>Dominique THIERY</b> : BRGM Service EAU <a href="mailto:marthe@brgm.fr">marthe@brgm.fr</a>. Les fonctionnalités de Densité, Température, Zone Non Saturée, Multiphasique, Géochimie sont disponibles.</p>
<b>Documents de référence (synthèses, user's guide...)</b>	<b>Rapports BRGM : R 32210, R 37762, R 38018, R 38085, R 38149</b>

**Utilisation du modèle**

Domaine utilisation	Ingénierie, Recherche
-> Exemples d'utilisation	<p>Gestion des ressources aquifères : Évaluation des termes du bilan hydraulique d'un système aquifère; Impacts hydrodynamiques d'aménagements existants ou à créer; Gestion et optimisation de champs captants</p> <p>Génie civil : Assèchement de fouilles; Effets hydrauliques de parois étanches; Travaux souterrains (métros, parking, tunnels, ...).</p> <p>Environnement : Infiltration d'un polluant en zone non saturée, percolation jusqu'à la nappe, puis migration souterraine; Simulation du panache de pollution s'échappant d'une zone contaminée : trajectoires, vitesses de déplacement, concentrations atteintes à l'aval; Modélisation de scénarios hydrauliques de confinement ou de décontamination; Impacts de décharges domestiques et industrielles sur les eaux souterraines; Etude du confinement de stockages souterrains.</p> <p>Exploitation minière : Calcul de débits d'exhaures miniers et des rabattements associés.</p>
Fréquence d'utilisation	Quotidienne en interne brgm et développement en continu
Echelle d'application	Du laboratoire (colonne) au bassin versant...
Utilisateur concerné	Hydrogéologue
Niveau d'expertise requis	Ingénieur/Master, niveau d'expertise requis dépendant de la complexité du système à traiter





<b>Nom du modèle :</b>	<b>HP1 version 2.x (HYDRUS1D-PHREEQC)</b> <b>HP1 Version 2.2.002 (beta version) - Septembre 2009</b>
------------------------	---

<b>Description</b>	Hydrus-1D a été récemment couplé avec le code PHREEQC afin de créer un nouvel outil de simulation, HP1 (acronyme pour HYDRUS1D-PHREEQC) qui permet de simuler le transport réactif en milieu poreux saturé ou non saturé en 1D
<b>Disponibilité</b>	<a href="http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?h1d-hp1">http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?h1d-hp1</a> gratuit
<b>Documents de référence (synthèses, user's guide...)</b>	<i>Jacques et al., 2004 ; Jacques et Šimůnek, 2010</i> HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 1998), Université de Riverside, Californie, USA PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), SCK.CEN, Flandre, Belgique Šimůnek et Bradford, 2008 Šimůnek et al., 2008 <a href="http://www.sckcen.be/hp1/index.shtml">http://www.sckcen.be/hp1/index.shtml</a> <a href="http://www.pc-progress.com">http://www.pc-progress.com</a>

### Utilisation du modèle

Domaine utilisation	Recherche, Ingénierie
-> Exemples d'utilisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- transport de métaux lourds avec réactions d'échanges cationiques multiples</li> <li>- transport avec dissolution minérale de SiO<sub>2</sub> amorphe et de gibbsite Al(OH)<sub>3</sub></li> <li>- transport de métaux lourds avec influence du pH</li> <li>- infiltration d'une solution hyperalcaline dans un échantillon d'argile</li> <li>- écoulement transitoire longue durée et transport de cations majeurs et métaux lourds dans un profil de sol</li> <li>- lixiviation du cadmium dans un sol sableux acide (<b>Jacques et al., 2008b</b>)</li> <li>- transport de radionucléides = lixiviation uranium (<b>Jacques et al., 2008a</b>)</li> <li>- transport et dégradation de composés organiques (PCE)</li> </ul>
Fréquence d'utilisation	Nombreuses publications (mêmes auteurs)
Echelle d'application	Echelle de la colonne, du lysimètre et du terrain
Utilisateur concerné	
Niveau d'expertise requis	

### Limites

<b>Transport et écoulement</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- pas de diffusion et advection de solutés dans la phase gazeuse</li> <li>- simplification au niveau de la phase gazeuse</li> <li>- influence géochimie sur la porosité</li> <li>- non prise en compte de l'effet d'un changement minéralogique sur l'écoulement et le transport</li> <li>- toutes les fonctionnalités de HYDRUS 1D ne sont pas implémentées dans HP1</li> </ul>
<b>Géochimie</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- pas de solutions solides</li> <li>- pas de transport et production de CO<sub>2</sub></li> </ul>
<b>Méthode Numérique de couplage</b>
précautions à prendre pour la discrétisation spatiale et temporelle pour une bonne précision des calculs ( <i>Jacques et al. 2006</i> )

**Phénomènes pris en compte**

<b>Transport et écoulement</b>	<i>HYDRUS 1D</i>
<i>Dimension</i>	1D
<i>Milieu considéré</i>	Milieu poreux
<i>Saturation du milieu</i>	Variable (saturé, non saturé)
<i>Régime</i>	Transitoire
<i>Méthode de résolution</i>	Eléments finis
<i>Écoulement</i>	Equation de Richards + Porosité simple ou double (MIM notamment)
<i>Nombre de phases</i>	Solide, liquides, gaz
<i>Transport de fluide</i>	Advection / Dispersion / Diffusion
<i>Nombre de solutés</i>	Solutés multiples
<i>Hétérogénéités physiques</i>	Prise en compte (couches de propriétés différentes ...)
<i>Propriétés hydriques du sol</i>	Différentes possibilités (incluant une éventuelle hystérèse de la courbe de rétention d'eau)
<i>Transport de chaleur</i>	1D transitoire (conduction / convection)
<i>Processus biologiques</i>	Absorption et croissance racinaire
<i>Chemins préférentiels</i>	
<i>Transport de particules</i>	
<i>Transport de phases gazeuses</i>	
<i>Autres</i>	La température affecte les paramètres de transport

<b>Géochimie</b>	<i>PHREEQC 2</i>
<i>Hétérogénéité</i>	Prise en compte
<i>Solveur</i>	Newton-Raphson
<i>Réactions</i>	spéciation en phase aqueuse à l'équilibre
	cinétique des réactions en phase aqueuse
	échanges multi-site des cations
	complexation de surface
	cinétique de dissolution / précipitation des minéraux
	plusieurs réactions en parallèle
<i>Polluants traités</i>	Métaux (U, Cd, ...), métalloïdes, Composés organiques (PCE), ...
<i>Autre</i>	La température affecte les constantes thermodynamiques

<b>Approche de couplage</b>	séquentiel non-itératif (SNIA)
-----------------------------	--------------------------------

**Références:**

Jacques, D.; Šimůnek, J.; Mallants, D. & van Genuchten, M. Modeling Coupled Hydrologic and Chemical Processes: Long-Term Uranium Transport following Phosphorus Fertilization, Vadose Zone Journal, 2008, 7, 698 - 711

**Paramètres d'entrée**

$\theta_r$ : teneur en eau résiduelle $\theta_s$ : teneur en eau à saturation $K_s$ : conductivité hydraulique à saturation $l$ : paramètre de connectivité des pores *+ 2 coefficients empiriques  $\rho$ : masse volumique $\lambda$ : dispersivité $K_d$ : coefficient de distribution du soluté entre phases liquide et solide $\eta$ : coefficient de l'isotherme d'adsorption $\beta$ : exposant de l'isotherme d'adsorption $\mu_w$ : constante de réaction (décomposition) du 1er ordre pour la phase dissoute $\gamma_w$ : constante de réaction (décomposition) d'ordre 0 pour la phase dissoute $\alpha$ : coefficient de transfert de masse
--

**Sensibilité du modèle vs paramètres**


**Couplage avec SIG**


## I. Formalisation mathématique des écoulements en ZNS

---

L'équation générale décrivant l'écoulement de l'eau dans la zone non saturée, dans le cas où l'on considère l'air comme une phase immobile, est l'équation de Richards qui peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}(\overline{\overline{\mathbf{K}}} \text{grad}H) + Q$$

$\theta$	teneur en eau volumique [-]
$\overline{\overline{\mathbf{K}}}$	tenseur de conductivité hydraulique du milieu poreux [ $\text{LT}^{-1}$ ]
$H=h+z$	charge hydraulique [L] (avec l'axe z orienté vers le haut)
$z$	altitude [L]
$h=p_c/(\rho_w g)$	charge de pression [L]
$\rho_w$	masse volumique de l'eau [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$g$	accélération gravitationnelle [ $\text{LT}^{-2}$ ]
$p_c=p_a-p_w$	pression capillaire [ $\text{MT}^{-2}\text{L}^{-1}$ ]
$p_a$	pression de l'air [ $\text{MT}^{-2}\text{L}^{-1}$ ]
$p_w$	pression de l'eau [ $\text{MT}^{-2}\text{L}^{-1}$ ]
$Q$	terme source / puits [ $\text{T}^{-1}$ ]

Cette équation résulte de 2 relations :

- l'équation décrivant la conservation de la masse (ou équation de continuité) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\text{div}(\overrightarrow{\mathbf{V}}_w)$$

$\theta$	teneur en eau volumique [-]
$\overrightarrow{\mathbf{V}}_w$	vitesse d'écoulement (vitesse de Darcy) [ $\text{LT}^{-1}$ ]

- la loi de Darcy généralisée :

$$\overrightarrow{\mathbf{V}}_w = -\overline{\overline{\mathbf{K}}}(\text{grad}H)$$

$\overrightarrow{\mathbf{V}}_w$	vitesse d'écoulement (vitesse de Darcy) [ $\text{LT}^{-1}$ ]
$\overline{\overline{\mathbf{K}}}$	tenseur de conductivité hydraulique du milieu poreux [ $\text{LT}^{-1}$ ]
$H=h+z$	charge hydraulique [L] (avec l'axe z orienté vers le haut)

## J. Principales lois de rétention (Source : Thiéry, 1996)

Les lois de rétention les plus souvent utilisées dans la bibliographie sont les suivantes :

- loi homographe (ou loi de Brutsaert, 1966) ;
- loi puissance (polynomiale ou Brooks and Corey, 1964) ;
- loi logarithmique ;
- loi de Van Genuchten, 1980 ;

Toutes ces lois sont décrites dans la présente annexe en fonction des variables réduites suivantes :

- la pression réduite  $h_{rt} = h / h_t$   
 $h_t$  étant un paramètre de calage sous forme d'une pression de référence ;
- le taux de saturation en eau  $S_e$ :

$$S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$$

$\theta_s$ , la teneur en eau à saturation. Elle peut être mesurée en laboratoire, mais on peut aussi considérer qu'il s'agit d'un paramètre de calage, la valeur maximale obtenue en laboratoire étant supérieure à celle obtenue en conditions naturelles.

$\theta_r$ , la teneur en eau résiduelle (ou irréductible) qui correspond à une succion quasi infinie. Il s'agit en fait d'un paramètre de calage puisqu'on ne peut pas, en pratique, appliquer de succion quasi infinie.

Chacune de ces lois dépend, en variable réduite, d'un seul paramètre : un exposant noté  $b_t$ . Seule la loi logarithmique (peu utilisée) ne dépend d'aucun paramètre. La formulation de ces 4 lois est précisée ci-après.

### LOI HOMOGRAPHIQUE (OU LOI DE BRUTSAERT)

Relation donnant la pression	Relation donnant la saturation	Contrainte	Taux de saturation pour $h=h_t$
$h_{rt} = \left( \frac{1}{S_e} - 1 \right)^{b_t}$	$S_e = (1 + h_{rt}^{1/b_t})^{-1}$	$b_t < 1$	50%

Cette loi a l'avantage d'être simple et de très bien reproduire la grande majorité des courbes de rétention observées. La pression  $h_t$  de référence correspond à un taux de saturation de 50 % d'où le nom de pression de demi-saturation. Cette loi est parfois appelée loi de Brutsaert (1966).

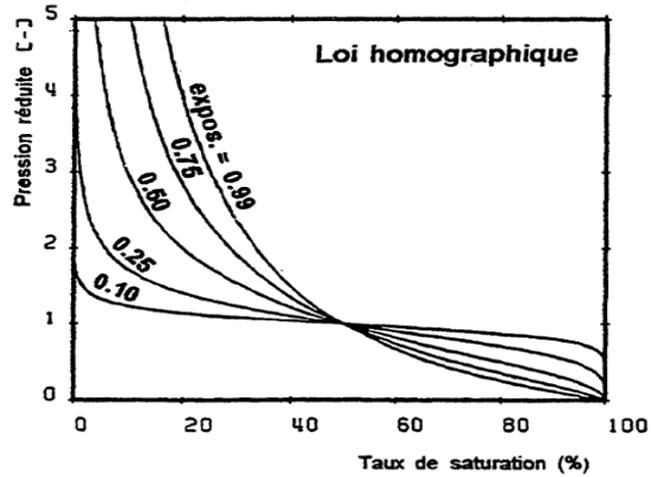


Figure F 1 : Variation de la pression réduite en fonction du taux de saturation selon la loi de rétention homographique

**LOI PUISSANCE (OU LOI DE BROOKS AND COREY, 1964)**

Relation donnant la pression	Relation donnant la saturation	Contrainte	Taux de saturation pour $h=h_t$
$h_{rt} = S_e^{-b_t}$	$S_e = h_{rt}^{-1/b_t}$	-	100%

Cette loi est assez employée mais a deux inconvénients majeurs :

- la pression à saturation n'est pas nulle :  $h_r(100\%) = 1$  c'est-à-dire  $h = h_t$  ;
- la dérivée de la courbe  $h_{rt}(S_e)$  pour  $S_e = 100\%$  n'est pas correcte (pente non infinie).

Pour corriger ces défauts, certains modèles (MARTHE par exemple) introduisent une modification dans la programmation de cette loi.

Cette loi est souvent employée dans la littérature sous le nom de Brooks and Corey. Elle apparaît alors généralement sous la forme :  $h_{rt}=S_e^{1/\lambda}$  où  $\lambda$  est appelé "paramètre de distribution des pores" ( $=1/b_t$ ) et  $h_t$  est appelé "pression d'entrée d'air".

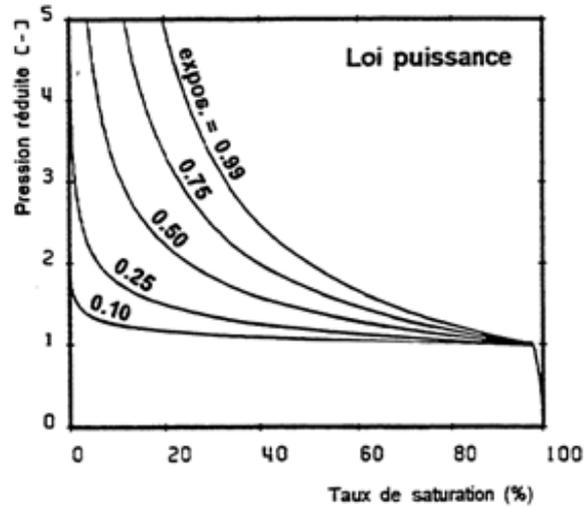


Figure F II : Variation de la pression réduite en fonction du taux de saturation selon la loi de rétention puissance (après correction pour  $S_e=100\%$ )

Sous forme dimensionnelle, cette loi s'écrit :

$$\frac{h}{h_t} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}^{-b_t}$$

#### LOI LOGARITHMIQUE

Relation donnant la pression	Relation donnant la saturation	Contrainte	Taux de saturation pour $h=h_t$
$h_{rt} = -\ln S_e$	$S_e = \exp(-h_{rt})$	-	36,80%

Il s'agit d'une loi moins fréquemment employée. Pour  $\theta_r$  et  $\theta_s$  donnés, elle ne dépend d'aucun paramètre. On a bien les propriétés  $h_{rt}(0)=\infty$  et  $h_{rt}(100\%)=0$  mais la dérivée pour  $S_e = 100\%$  n'est pas infinie (dérivée égale à 1).

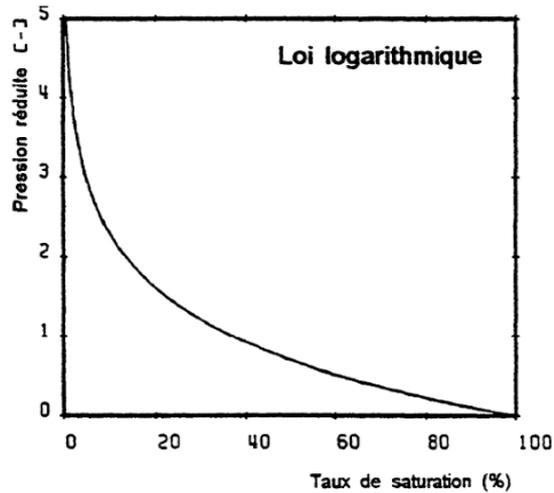


Figure F III : Variation de la pression réduite en fonction du taux de saturation selon la loi de rétention logarithmique

**LOI DE VAN GENUCHTEN (1980)**

Relation donnant la pression	Relation donnant la saturation	Contrainte	Taux de saturation pour $h=h_t$
$h_{rt} = \left[ \left( \frac{1}{S_e} \right)^{1/(1-b_t)} - 1 \right]^{b_t}$	$S_e = (1 + h_{rt}^{1/b_t})^{b_t-1}$	$b_t < 1$	$2^{b_t-1}$

Cette loi est très employée dans la littérature scientifique. Il est montré que, sur un très grand échantillon de courbes de rétention, selon la loi de Van Genuchten, publiées dans la littérature, il est possible d'ajuster une loi homographe (au moins dans la gamme de succion 0 à 20 m) avec un coefficient de corrélation toujours supérieur à 0,99 (Thiéry, 1996).

L'intérêt de cette loi, malgré sa formulation plus compliquée que celle de la loi homographe, est de permettre une expression simple de la loi de perméabilité par la méthode de Mualem.

Cette loi présente bien les propriétés requises:  $h_{rt}(100\%)=0$  et la dérivée pour  $S_e=100\%$  est infinie.

Dans la littérature, la relation de Van Genuchten apparaît généralement sous la forme :

$$h_{rt} = (S_e^{-\frac{1}{m}} - 1)^{\frac{1}{n}}$$

$$S_e = (1 + h_{rt}^n)^{-m}$$



## K. Principales lois de perméabilité (Source : Thiéry, 1996)

Les lois de perméabilité les plus souvent utilisées dans la bibliographie sont les suivantes :

- loi homographe  $K(h)$  (ou loi de Gardner, 1958) ;
- loi de perméabilité puissance  $K(\theta)$  et loi de rétention homographe  $h(\theta)$  ;
- loi de perméabilité puissance  $K(\theta)$  et loi de rétention puissance  $h(\theta)$  ;
- loi exponentielle  $K(h)$  ;
- loi de Van Genuchten  $K(h)$  déduite de la loi de rétention de Van Genuchten.

Toutes ces lois sont décrites dans la présente annexe en fonction des variables réduites suivantes :

- la pression réduite  $h_{rk} = h / h_k$   
 $h_k$  étant un paramètre de calage sous forme d'une pression de référence (généralement différente de  $h_t$ ) ;
- la perméabilité réduite  $K_r = K / K_s$   
 $K_s$  étant la perméabilité à saturation.

Toutes ces lois font intervenir, en plus de  $h_k$ , un seul paramètre :  $b_k$ .

Les caractéristiques de ces cinq lois de perméabilité sont détaillées ci-après.

### LOI HOMOGRAPHIQUE $K(h)$ (OU LOI DE GARDNER, 1958)

Expression en fonction du taux de saturation	Loi de rétention	Perméabilité résultante en fonction de la pression
-	-	$K_r = \frac{1}{1 + h_{rk}^{b_k}}$

Il s'agit d'une loi très simple qui permet de représenter correctement une loi de perméabilité en fonction de la pression.

Pour  $h = h_k$ , c'est-à-dire  $h_{rk} = 1$ , on obtient  $K_r = 0,5$ . On appelle donc  $h_k$  la pression de demi-perméabilité.

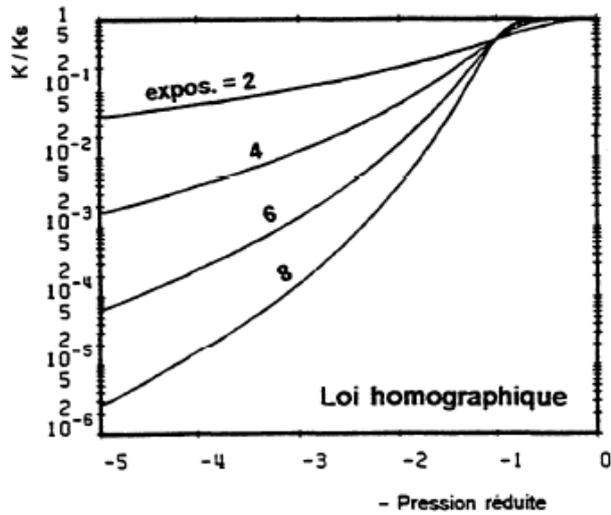


Figure G 1 : Variation de la perméabilité réduite en fonction de la pression réduite selon la loi de perméabilité homographique

#### LOI PUISSANCE EN TAUX DE SATURATION

La loi Puissance, appelée aussi Brooks and Corey (1964), est très classique et s'écrit sous forme dimensionnelle :

$$K = K_s \left( \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{b_k}$$

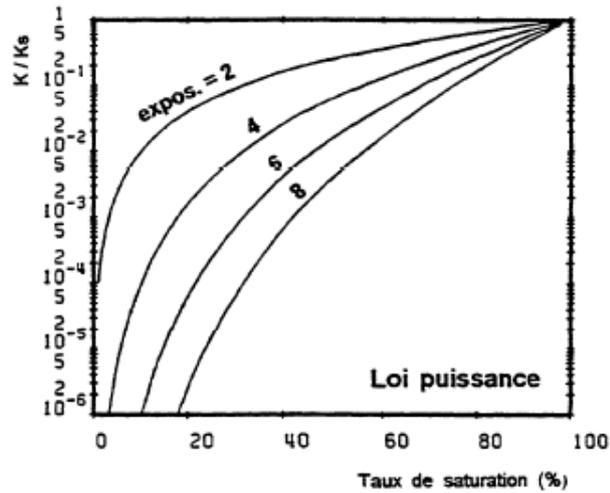


Figure G II : Variation de la perméabilité réduite en fonction du taux de saturation selon la loi de perméabilité puissance

**Loi Puissance associée à une loi de rétention homographique**

Expression en fonction du taux de saturation	Loi de rétention	Perméabilité résultante en fonction de la pression
$K_r = S_e^{b_k}$	$S_e = (1 + h_{rt}^{1/b_t})^{-1}$	$K_r = (1 + h_{rt}^{1/b_t})^{-b_k}$

C'est une expression de la forme  $K_r(h_{rt})$ . La perméabilité est donc indépendante de  $h_k$  mais dépend de  $h_{rt}$ .

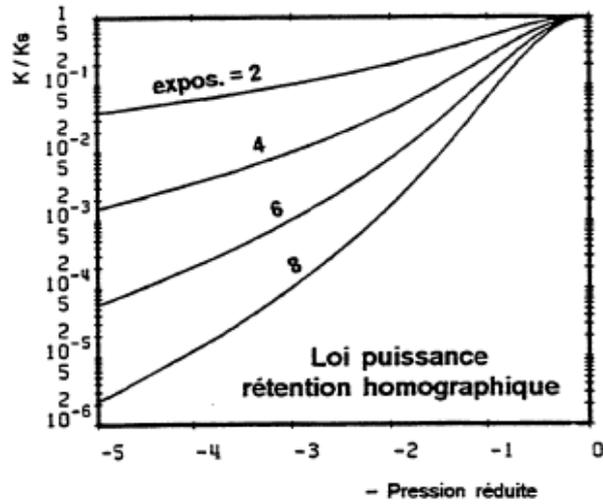


Figure G III : Variation de la perméabilité réduite en fonction de la pression réduite selon la loi de perméabilité puissance associée à une loi de rétention homographe

**Loi Puissance associée à une loi de rétention puissance**

Expression en fonction du taux de saturation	Loi de rétention	Perméabilité résultante en fonction de la pression
$K_r = S_e^{b_k}$	$S_e = h_{rt}^{-1/b_t}$	$K_r = h_{rt}^{-b_k/b_t}$

Cette loi est parfois appelée « loi de Brooks and Corey » (1964) ou encore « loi de Campbell ». C'est la relation vers laquelle tend la précédente quand  $h_{rt} \gg 1$ .

En pratique, on a toujours  $b_k > b_t$  d'où  $K_r(h_{rt}=0) \rightarrow \infty$ . Cette loi ne dépend pas de  $h_k$  mais de  $h_t$ .

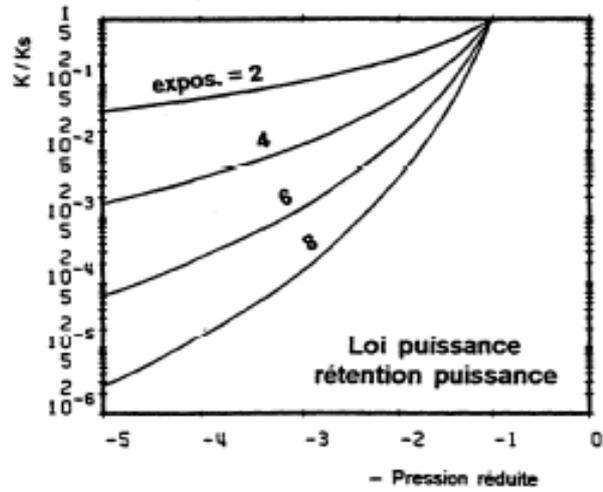


Figure G IV : Variation de la perméabilité réduite en fonction de la pression réduite selon la loi de perméabilité puissance associée à une loi de rétention puissance

**LOI EXPONENTIELLE (PARFOIS APPELEE LOI DE GARDNER, 1958)**

Expression en fonction du taux de saturation	Loi de rétention	Perméabilité résultante en fonction de la pression
-	-	$K_r = \exp(h_{rk})$

C'est une loi qui permet des solutions analytiques simples en régime permanent ; elle est donc souvent utilisée dans ce but. Elle ne dépend pas de  $b_k$ . Le paramètre  $h_k$  est parfois appelé « atténuation capillaire ». On a  $K_r(h_k)=0,37$ .

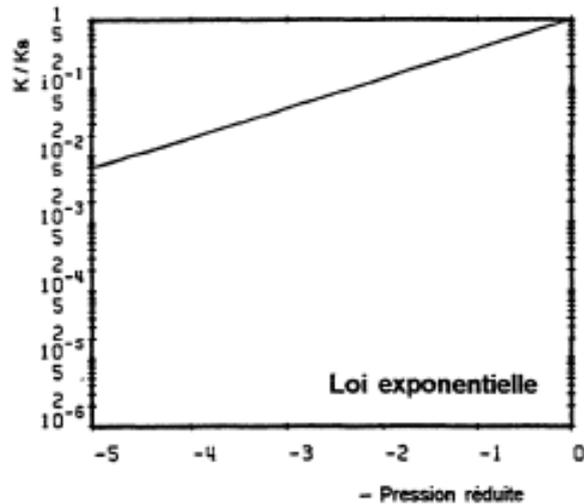


Figure G V : Variation de la perméabilité réduite en fonction de la pression réduite selon la loi de perméabilité exponentielle

**LOI DE VAN GENUCHTEN (1980)**

Expression en fonction du taux de saturation	Loi de rétention	Perméabilité résultante en fonction de la pression
$K_r = \sqrt{S_e} \cdot [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2$ <p>avec <math>m = 1 - b_t</math></p>	$S_e = (1 + h_{rt}^{1/b_t})^{b_t - 1}$	$K_r = \frac{\left\{ 1 - h_{rt}^{(1-b_t)/b_t} \cdot \left[ 1 + h_{rt}^{1/b_t} \right]^{b_t - 1} \right\}^2}{\left[ 1 + h_{rt}^{1/b_t} \right]^{(1-b_t)/2}}$

L'expression de  $K_r$  en fonction de la pression est obtenue par la formule de Mualem (1976). L'intérêt de la loi de Van Genuchten réside dans le fait que cette relation ne dépend d'aucun autre paramètre (la formule ne dépend ni de  $h_{kr}$  ni de  $b_k$ ).



Mualem Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, vol. 12, p. 513-522.

Thiéry D. (1996). Modélisation 3D des écoulements en zone non saturée avec le logiciel MARTHE - version 5.4. Rapport BRGM R 38108.

Van Genuchten M.T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, p. 892-898.

## L. Formalisation mathématique du transport en ZNS

### I. Transport

L'équation de conservation de la masse permet de décrire le transport de polluants de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(C\vec{U}) + \text{div}(\overline{\overline{D}} \text{grad}C) + Q$$

$C$  concentration du composé considéré dans l'eau [ $\text{ML}^{-3}$ ]

$\vec{U}$  vitesse interstitielle (vitesse moyenne de pore) de l'eau [ $\text{LT}^{-1}$ ]

$\overline{\overline{D}}$  tenseur de dispersion [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ]

$Q$  terme relatif à la réactivité chimique du composé considéré [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]

### II. Réactivité chimique

#### A. Approche empirique

##### 1) Transfert eau /solide

Le transport d'un polluant s'effectue, dans le cas le plus rapide, à la vitesse où le vecteur (la nappe) se déplace. Dans les cas usuels, ce transport est « freiné » par les processus physico-chimiques (adsorption, complexation, précipitation, ...) se produisant avec le milieu hôte. Afin de rendre compte globalement de ceci, l'approche empirique représente l'écart entre le transport du fluide et le transport du polluant sous forme d'un coefficient de retard  $R_f$ .

Dans le cas d'un soluté conservatif (i.e. qui ne se dégrade pas) et réactif (i.e. qui interagit avec le milieu hôte), en considérant le coefficient de retard constant dans le milieu, l'équation du transport devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{R_f} \text{div}(C\vec{U}) + \text{div}\left(\frac{\overline{\overline{D}}}{R_f} \text{grad}C\right) + Q$$

Le coefficient de retard vient ainsi diminuer la vitesse et la dispersion du soluté par rapport à celles de l'eau. Il s'agit donc d'un coefficient de proportionnalité entre le déplacement de l'eau et le déplacement du soluté.

Sous certaines conditions (faibles concentrations, géochimie de l'eau sensiblement constante...) les échanges eau - solide, quel que soit le type de processus, peuvent être décrits, à l'équilibre, par une isotherme de sorption. Celle-ci relie la concentration des polluants

dissous et la concentration des polluants sorbés. Il existe de nombreux formalismes pour les isothermes, dont les trois principaux sont l'isotherme linéaire, l'isotherme de Langmuir (qui considère un nombre fini de sites à la surface du solide) et l'isotherme de Freundlich (qui prend en compte les interactions entre les ions s'adsorbant). Ces trois isothermes sont décrites en Annexe E.

L'isotherme linéaire considère une relation proportionnelle entre la concentration sur le solide et la concentration dans l'eau :

$$C_s = K_D \cdot C_w$$

$C_s$	concentration du composé adsorbé sur le solide [MM <sup>-3</sup> ]
$C_w$	concentration du composé dans l'eau [ML <sup>-3</sup> ]
$K_D$	coefficient de distribution sol/eau [L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]

Dans ce cas, le coefficient de retard associé est :

$$R_f = 1 + \frac{\rho_d K_D}{\phi}$$

$R_f$	facteur de retard [-]
$\rho_d$	masse volumique apparente sèche du milieu poreux [ML <sup>-3</sup> ]
$\phi$	porosité totale du milieu poreux [-]
$K_D$	coefficient de distribution sol/eau [L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]

## 2) Transfert eau /gaz

Dans le cadre d'un équilibre local, le transfert eau - gaz peut être décrit grâce à loi de Henry :

$$C_g = H \cdot C_w$$

$C_g$	concentration du composé considéré dans la phase gaz [ML <sup>-3</sup> ]
$C_w$	concentration du composé considéré dans la phase eau [ML <sup>-3</sup> ]
$H$	constante de Henry du composé considéré [-]

### B. Approche mécanistique

Cette approche se base sur les mécanismes réactionnels qui se produisent entre la phase solide et la phase liquide, et qui sont intégrés spécifiquement dans un code informatique (Burnol et al., 2006).

A l'heure actuelle, beaucoup de séquences réactionnelles sont inconnues si bien que la modélisation géochimique porte sur les réactions chimiques « globales » qui sont en fait une succession de réactions élémentaires (Sposito, 1994). Leur étude se fait à l'échelle macroscopique (celle du bécher) alors que l'étude des mécanismes élémentaires ne peut se

faire qu'à l'échelle moléculaire. Les mécanismes macroscopiques sont présentés de manière plus ou moins complète dans de nombreuses publications (Rollin et Quiot, 2006 ; Blanc et al., 2004 ; Panfili, 2004 ; Lions, 2004 ; Bataillard, 2002).

Blanc et al. (2004) distinguent par exemple les mécanismes suivants susceptibles de contrôler la concentration des ETM en solution :

- la précipitation/dissolution,
- la complexation de surface,
- l'échange cationique,
- la précipitation de surface,
- la co-précipitation.

La précipitation de surface et la co-précipitation sont distinguées de la simple précipitation car elles sont considérées comme jouant un rôle important dans la fixation des ETM dans les sols. La présence d'une surface favorise d'un point de vue cinétique la formation de précipité.

Toutefois, à moins d'appliquer une correction empirique à la valeur de la constante d'équilibre du précipité, les modèles ne permettent pas encore ces distinctions. La plupart considèrent donc les 3 mécanismes suivants : la précipitation/dissolution, la complexation de surface et l'échange cationique.

Les principaux formalismes utilisés en modélisation sont présentés en Annexe F, au travers de l'exemple du logiciel PHREEQC.

#### Références :

Bataillard Ph. (2002). Evolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris.

Blanc Ph., A. Burnol, D. Guyonnet (2004). Atténuation naturelle des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée, guide de recommandations, rapport final, BRGM/RP-53096-FR, 44p.

Burnol A. (2006). Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux. Rapport final, BRGM/RP-55042-FR.

Lions J. (2004). Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt expérimentations, étude in situ et modélisations, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 248p.

Panfili F. (2004). Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation. Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I.

Rollin C. et Quiot F. (2006). Eléments traces métalliques – Guide méthodologique – Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude n° INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

Sposito G. (1994). Chemical equilibria and kinetics in soils. Oxford University Press. 268 pages.