HAL
open science

Modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères en aval de sites industriels pollués. Application au cas de Sermaise (Essonne).

Audrey Hure

To cite this version:

Audrey Hure. Modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères en aval de sites industriels pollués. Application au cas de Sermaise (Essonne).. Hydrologie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00011117

HAL Id: tel-00011117

https://theses.hal.science/tel-00011117v1

Submitted on 13 Dec 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE de DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 13 juillet 2004
pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris VI
(spécialité Sciences de la Terre)
par

Audrey Huré

MODÉLISATION DE L'ATTÉNUATION NATURELLE DES ÉTHÈNES CHLORÉS DANS LES AQUIFÈRES EN AVAL DE SITES INDUSTRIELS POLLUÉS. APPLICATION AU CAS DE SERMAISE (ESSONNE).

Président :	Frédéric DELAY	Professeur à l'Université de Poitiers
Rapporteurs :	Philippe ACKERER	Directeur de Recherche au CNRS à Strasbourg
	Olivier ATTEIA	Professeur à l'Université Bordeaux III
Examinateur :	Alain SALIOT	Professeur à l'Université Paris VI
Invités :	Marc BOISSON	Directeur de Projets à SOGREAH
	Patrice PHILIPPE	Responsable des Sites et Sols Pollués à l'ADEME
Directeur de thèse :	Ghislain de MARSILY	Professeur à l'Université Paris VI

Ecole Doctorale : Géosciences et Ressources Naturelles, n° d'enregistrement UFR : 2004 - 02

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un contrat CIFRE, à SOGREAH (Grenoble), sous la direction de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI), grâce au soutien financier de l'ANRT. Elle est le fruit d'un environnement, et je souhaite, à son terme, remercier tous ceux qui, directement ou indirectement, ont participé à son élaboration.

Mes premiers remerciements vont à Ghislain DE MARSILY, Professeur à Paris VI et Responsable du DEA Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistiques et Géochimie, ainsi qu'à Emmanuel LEDOUX, Directeur du Centre d'Informatique géologique de l'Ecole des Mines de Paris et tuteur de mon stage de DEA, pour leur investissement dans l'enseignement et mon inoubliable année d'études approfondies. C'est à eux que je dois mon intérêt pour le sujet traité ici.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'impulsion décisive de Jean-Marc USSEGLIO, Directeur de la Branche Conseil de SOGREAH, dans le montage de la Convention d'Accompagnement CIFRE. Je remercie Yves ABALAIN et Stéphane FOURNY pour m'avoir accueillie dans le Service Environnement.

Merci à Marc BOISSON, Directeur de la Division Eaux Souterraines du Service Environnement et "responsable entreprise" de la thèse, pour ses conseils en modélisation, pour son esprit critique et les longues discussions tous azimuts, et aussi pour m'avoir accueillie dans son bureau avec beaucoup d'hospitalité.

Merci à Gilles BILLEN, Directeur de Recherches au CNRS, au Laboratoire Sisyphe à Paris VI, pour avoir bien voulu s'intéresser à mon travail, pour sa disponibilité, sa patience et ses conseils précieux en matière de biogéochimie.

Merci à Gérald OUZOUNIAN, Délégué Régional Ile-de-France de l'ADEME et Thierry BAIG, responsable du suivi du Site GERBER à Sermaise, à l'ADEME, pour m'avoir permis d'utiliser les données disponibles sur le site.

Merci à Christel DE LA HOUGUE, Philippe MONIER et Aurélie BLUSSEAU, de Gester, et Christian CORNET, de CSD-Azur, partenaires de Sogreah pour la réalisation du marché ADEME d'investigations complémentaires sur le site de Sermaise, pour leur travail et les échanges enrichissants.

Merci aux collègues des services Environnement et LHF de SOGREAH-BRC pour leur aide et les discussions quotidiennes et amicales, qui m'ont permis de franchir ces années érémitiques sans trop de séquelles..., et tout particulièrement merci à Agnès CABAL, co-auteur du système de modélisation DEDALE-3D, que j'ai un peu malmenée dans mes débuts, mais qui à toujours assuré le "service après-vente" avec le sourire, à Eric DAVID pour son savoir numérique, à René BALLESTER pour avoir participé aux développements sur DEDALE-3D et m'avoir patiemment initiée au Visual Fortran/C++ et autres Big Endian, à Pierre LANG et à Eric GAIDATZIS pour leur constante disponibilité pour régler les multiples problèmes informatiques restants. Merci à Sean CARSON pour m'avoir initiée au casse tête du travail sur affaire, ses pointages et ses relations diplomatiques..., à Jean-Yves HERTU, Céline BEAUJEAN et Jacques DECROUX pour m'avoir permis de mesurer le terrain, à Etienne CUNGE pour m'avoir fait partager ses conceptions de la durabilité, à Jérôme DUCHÊNE pour m'avoir expliqué les arcanes de l'Etude

Détaillée des Risques, à Philippe DUBOEUF pour sa bonne humeur, ses cours de minéralogie et ses encouragements, à Jérôme DILUCA pour avoir entretenu mon moral à force de mangues maliennes.

Merci à Bertrand DE BRUYN, mon compère doctorant devenu Docteur, pour son soutien inoxydable et ses conseils avisés.

Merci à Ghislain DE MARSILY, qui a accepté de diriger cette thèse et qui fut mon plus précieux recours tout au long de ces années. L'intérêt qu'il a montré pour mon travail m'a beaucoup encouragée, sa vigilante surveillance et la mise à l'épreuve, toujours réservée, de la solidité de mes conclusions m'ont permis d'aboutir.

Je remercie aussi tout particulièrement les membres du Jury qui ont bien voulu examiner mon travail : Monsieur Olivier ATTEIA, Professeur à l'Université Bordeaux III, Monsieur Philippe ACKERER, Directeur de Recherche au CNRS à Strasbourg, mes rapporteurs, et également Messieurs Frédéric DELAY, Professeur à l'Université de Poitiers, Patrice PHILIPPE, Responsable des Sites et Sols Pollués à l'ADEME, Alain SALIOT, Professeur à l'Université Paris VI, et Marc BOISSON, Ingénieur à Sogreah.

Merci à François, qui a su attendre patiemment, à Adriel qui m'a permis de réfléchir même la nuit ..., et à qui je dédie ces pages.

Sommaire

Table des figures **xiii**

Liste des tableaux **xvii**

Introduction générale **xix**

Partie I Intérêt de l'atténuation naturelle dans le cadre de la réhabilitation de sites pollués aux solvants chlorés **1**

Chapitre 1
Problématique des sols et aquifères pollués aux solvants chlorés en France

1.1 Usage des solvants chlorés et état des lieux de la contamination des aquifères en France 4
1.2 Caractéristiques de la contamination 5
1.2.1 Produits rémanents dans les eaux 5
1.2.2 Produits toxiques 7
1.3 Cadre réglementaire français et politique de réhabilitation 7
1.3.1 Principaux textes applicables 7
1.3.2 Réhabilitation fondée sur l'analyse du risque 8
1.4 Limites des méthodes de décontamination classiques 8
1.4.1 Techniques classiques de dépollution 8
1.4.2 Applicabilité aux éthènes chlorés 8
1.5 Définition de l'atténuation naturelle 10
1.6 Prise en compte de l'atténuation naturelle dans les politiques de gestion de sites pollués 11
1.7 Conclusion 12

Chapitre 2
Mécanismes de l'atténuation des éthènes chlorés

2.1 Mécanismes de l'atténuation non-destructive 16
2.1.1 Dilution 16
2.1.2 Volatilisation 17
2.1.3 Sorption 18
2.2 Mécanismes de l'atténuation destructive 22
2.2.1 Variété des réactions de biodégradation et conditions fondamentales nécessaires à la vie des micro-organismes 23
2.2.2 Bases thermodynamiques 23
2.2.3 Dégradation par déchloration réductive 25
2.2.4 Dégradation par oxydations directes aérobie et anaérobie 28
2.2.5 Dégradation par oxydations cométaboliques aérobie et anaérobie . . 29
2.2.6 Evolutions possibles d'un panache d'éthènes chlorés 30
2.2.7 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation des éthènes chlorés 34
2.2.8 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation du carbone organique d'origine anthropique facilement oxydable 37
2.2.9 Cinétiques de Michaelis et Menten 37
2.2.10 Conclusion 37
2.3 Quantification de la biodégradation 38
2.3.1 Evaluation du potentiel de biodégradation 39
2.3.2 Quantification locale de la biodégradation 40
2.3.3 Quantification de la biodégradation à l'échelle d'un panache 41
2.4 Conclusion 42

Partie II Développement d'un outil de modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés adapté à des sites pollués 45

Chapitre 1
Modèles existants et définition des axes de développement d'un modèle adapté

1.1 Principes sous-jacents aux modèles numériques de transport réactif 50
1.1.1 Représentation du transport 50
1.1.2 Représentation de la biomasse bactérienne 52
1.1.3 Représentation des réactions chimiques et biochimiques 52
1.1.4 Couplage chimie-transport et résolution numérique 58
1.1.5 Classification des modèles 59

1.1.6 Modèles publiés et applications portant sur les éthènes chlorés 61
1.2 Modèles analytiques 63
1.3 Contraintes associées au contexte de réhabilitation de sites pollués 64
1.3.1 Réponses attendues 65
1.3.2 Données disponibles 65
1.4 Démarche de modélisation adoptée en conséquence 67
1.4.1 Choix des mécanismes à modéliser 67
1.4.2 Limitation des degrés de liberté 68
1.5 Conclusion 69

Chapitre 2
Modèle proposé et discussion des simplifications

2.1 Système de modélisation initial 72
2.2 Terme source des éthènes chlorés 73
2.2.1 Nécessité de simplification 73
2.2.2 Caractère non miscible des éthènes et dissolution de la source 73
2.2.3 Composés chlorés représentés 74
2.2.4 Sorption 74
2.2.5 Réactions de dégradation représentées et cinétiques choisies 74
2.3 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la séquence des accepteurs 75
2.3.1 Nécessité de simplification 76
2.3.2 Représentation à partir d'un seul composé, apparent (Ae^-) 76
2.4 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la matière organique 78
2.4.1 Nécessité de simplification 78
2.4.2 Généralités sur la représentation d'un carbone organique partiellement caractérisé et de sa dégradation 78
2.4.3 Représentation proposée 79
2.4.4 Modélisation du carbone minéral produit 81
2.5 Zonation de l'environnement redox dynamique : formalisme mathématique des cinétiques 82
2.6 Discussion sur l'acceptabilité des simplifications 83
2.6.1 Croissance de la biomasse négligée 83
2.6.2 Formalisme mathématique choisi pour les cinétiques de dégradation . 84
2.6.3 Globalisation de la séquence d'électrons 85
2.6.4 Réoxydation des accepteurs d'électrons réduits 85

2.7 Conclusion 86

Chapitre 3
Formalisme mathématique détaillé et vérification du modèle

3.1 Ecoulement et transport 87
3.2 Formulation mathématique générale des réactions de biodégradation représentées 88
3.2.1 Terminologie 88
3.2.2 Réactions simples 89
3.2.3 Réactions en série 89
3.2.4 Réactions bimoléculaires (prise en compte d'un effet limitant) 90
3.2.5 Enchaînement préférentiel des réactions 91
3.3 Retranscription du cas d'application 92
3.3.1 Composés représentés 92
3.3.2 Réactions en milieu aérobie 92
3.3.3 Réactions en milieu anaérobie 93
3.4 Couplage chimie - transport 94
3.5 Vérification 96
3.5.1 Dégradation séquentielle 96
3.5.2 Zonation fixe de la dégradation 97
3.5.3 Zonation redox dynamique et effet de concentration limitante 100
3.6 Conclusion 102

Partie III Application au site de Sermaise 103

Chapitre 1
Description du site pollué

1.1 Contexte environnemental 108
1.1.1 Situation géographique 108
1.1.2 Contexte géologique 108
1.1.3 Contexte hydrologique 111
1.1.4 Contexte hydrogéologique 113
1.2 Les Etablissements GERBER 117
1.3 Caractéristiques de la source contaminante organique en 2001 120
1.3.1 Localisation et forme de la pollution 120
1.3.2 Polluants organiques individuellement détectés 121

1.3.3 Polluants organiques effectivement en place 121
1.3.4 Masses de TCE et PCE en place en 2001 122
1.3.5 Masse de carbone organique en place en 2001 123
1.4 Etat de stabilité de la contamination 123
1.4.1 Variabilité temporelle de l'intensité d'émission de la source et état d'épuisement 123
1.4.2 Variabilité temporelle des concentrations dissoutes en aval dans les panaches : impact probable des travaux 126
1.4.3 Incidences sur la compréhension des transferts polluants et la gestion du site 126
1.5 Panaches de polluants dissous observés en 2001 129
1.5.1 Composé traceur (chlorures) 129
1.5.2 Carbone organique total 129
1.5.3 PCE, TCE 130
1.5.4 Points remarquables 135
1.6 Risques évalués pour la santé humaine 136
1.7 Conclusion 137

Chapitre 2
Evaluation de la biodégradation sur la base des observations

2.1 Capacité de déchloration réductive sur site 140
2.1.1 Compatibilité du pH avec la vie microbienne 140
2.1.2 Apparition de produits de déchloration spécifiques aux éthènes chlorés, sur la base du suivi 2001/03 140
2.1.3 Présence massive de chlorures et discussion sur leur origine 144
2.1.4 Existence d'un panache réduit 146
2.1.5 Evolution temporelle des concentrations dans le panache et état de stabilité de l'atténuation 157
2.1.6 Autres données observées 161
2.1.7 Conclusions sur la capacité de déchloration des éthènes chlorés sur le site Gerber et les effets limitants éventuels 163
2.2 Première appréciation des masses dégradées et de la pérennité de la dégradation 165
2.2.1 Estimation de la masse d'éthènes chlorés dégradée (sur la base des données 2001) 165
2.2.2 Durée de vie des différentes composantes de la source et la pérennité des conditions de dégradation (sur la base des données 2001) 168

2.3 Conclusion 170

Chapitre 3
Modèle conceptuel

3.1 Modélisation de l'écoulement 172
3.1.1 Géométrie 172
3.1.2 Paramètres hydrodynamiques 173
3.1.3 Conditions aux limites 174
3.1.4 Points sensibles concernant le calage 175
3.2 Modélisation de l'atténuation 177
3.2.1 Contexte de pollution mixte et de modélisation globale de la source . 177
3.2.2 Caractéristiques de la source 178
3.2.3 Dispersivité des aquifères 179
3.2.4 Conditions aux limites et initiales 180
3.2.5 Renseignement des éthènes chlorés 180
3.2.6 Renseignement du carbone organique complémentaire 183
3.2.7 Renseignement a priori du composé CO_2 187
3.2.8 Renseignement a priori du composé Ae^- 187
3.2.9 Points sensibles concernant le calage 188
3.3 Conclusion 192

Chapitre 4
Résultats du modèle numérique et perspectives

4.1 Discrétisation spatiale et temporelle 195
4.2 Calage hydrodispersif 195
4.2.1 Piézométrie 195
4.2.2 Reproduction des panaches de chlorures observés en 2001 196
4.2.3 Bilan hydrique 200
4.3 Reproduction de la contamination dissoute observée en 2001/03 200
4.3.1 Carbone organique, carbone minéral et environnement réduit 200
4.3.2 PCE, TCE et produits de dégradation 205
4.3.3 Installation de la pollution 212
4.3.4 Sensibilité du modèle aux relations nappe-rivière 216
4.3.5 Bilan massique sur la simulation 1974-2001 218
4.4 Scénarios prédictifs 218
4.4.1 Rôle prédominant de la sorption 218

4.4.2 Déduction de la durée de vie de la source et de la pérennité des conditions de dégradation . . . 219
4.4.3 Tarissement de la source de chlorés en milieu anaérobie . . . 221
4.4.4 Conséquence d'une augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines . . . 222
4.4.5 Conséquence d'un tarissement anticipé de la composante carbone organique naturellement oxydable de la source . . . 224
4.4.6 Conséquences d'un détournement du bras Nord de l'Orge . . . 225
4.5 Apports du cas d'application . . . 227
4.5.1 Opérationnalité du modèle simplifié proposé . . . 227
4.5.2 Importance de la représentation des produits de déchloration . . . 228
4.5.3 Importance de la zonation redox dynamique . . . 228
4.5.4 Devenir possible de la contamination du site Gerber . . . 229
4.6 Limites de la démarche propres à la connaissance du site . . . 230
4.6.1 Représentativité sur le long terme de l'état 2001/03 observé . . . 230
4.6.2 Appréciation de la biodégradation . . . 231
4.6.3 Rôle de réactions de ré-oxydation secondaires . . . 233
4.7 Conclusion sur la crédibilité du modèle . . . 233

Conclusion générale **237**

Bibliographie **243**

Annexes **253**

Annexe A Toxicité des solvants chlorés **253**

Annexe B Principaux textes réglementaires relatifs aux sols pollués en France **255**
B.1 Contenu des textes . . . 256
B.2 Lacunes de la Loi relative aux Installations Classées de 1976 . . . 258
B.3 Principe de la réhabilitation fondée sur l'évaluation des risques . . . 259

Annexe C Techniques classiques de dépollution **261**

Annexe D Organisations traitant de l'atténuation naturelle **263**

Annexe E Le système de modélisation Dédale 3D **265**
E.1 Historique du développement du code . . . 266
E.2 Equations générales . . . 267

E.2.1 Milieux saturé et non-saturé 267
E.2.2 Construction de l'équation de l'écoulement 267
E.2.3 Equation de l'écoulement 269
E.2.4 Lois induites par la prise en compte du milieu non-saturé 269
E.2.5 Construction de l'équation du transport 270
E.3 Options possibles de DEDALE 271
E.3.1 Variation de la densité du fluide en fonction de la teneur en soluté . . 272
E.3.2 Coefficient de dégradation 272
E.3.3 Retard lié à la sorption 272
E.4 Conditions aux limites et conditions internes 272
E.5 Schéma numérique 273
E.5.1 Equation de l'écoulement 273
E.5.2 Equation du transport 274
E.5.3 Résolution 274
E.6 Nouveau pré-processeur 274
E.6.1 Généralités sur le fonctionnement 274
E.6.2 Nouvelles fonctionnalités finalisées pendant l'élaboration de cette thèse 276
E.7 Exemples de difficultés rencontrées 279
E.7.1 Cas de variations brutales de géométrie 280
E.7.2 Affectation des conditions limites latérales des couches 282

Annexe F Mode d'entrée des données du module réactif dans Dédale 3D 285
F.1 Présentation du format 286
F.2 Retranscription du cas d'application 286

Annexe G Liste des références utilisées, propres au site de Sermaise 289

Annexe H Activité des Etablissements Gerber et historique de la contamination 293
H.1 Nature de l'activité 294
H.2 Pratiques environnementales et historique de la contamination 294
H.3 Récapitulatif des études et travaux réalisés sur le site 295

Annexe I Récapitulatif des données disponibles sur le site Gerber 297
I.1 Campagnes piézométriques 299
I.2 Campagnes d'analyses des eaux souterraines 301
I.3 Données sols 301

I.4 Mesures de COT, DBO, DCO et COD sur les eaux souterraines et les percolats de sols . . . 301

Annexe J Données de référence pour la modélisation 303

J.1 Relevés d'analyses détaillés de piézomètres à la craie et aux alluvions 303

J.2 Données de DBO et DCO . . . 303

J.3 Calcul de $\frac{DCO}{COT}$ pour des solutions théoriques . . . 305

J.4 Composition de la source de solvants chlorés à l'origine du chlorure dissous . 305

J.5 Teneurs en eau . . . 306

J.6 Teneurs en matière organique . . . 307

J.6.1 Limons . . . 307

J.6.2 Alluvions grossières . . . 307

Annexe K Détail des travaux de modélisation réalisés par Sogreah en 2001-02 sur le site de Sermaise 309

K.1 Objectifs de la modélisation . . . 310

K.2 Principales caractéristiques du modèle Sogreah . . . 310

K.2.1 Hydraulique souterraine . . . 310

K.2.2 Renseignement du transport . . . 310

K.2.3 Mode de représentation de la dégradation . . . 311

K.3 Simulations et constantes de dégradation obtenues . . . 311

Table des figures

1 Réactions d'oxydation et de réduction représentatives d'un panache et activité électronique standard associée . . . 25
2 Chaîne de déchloration réductive des éthènes chlorés . . . 27
3 Zonation des réactions redox au sein d'un aquifère . . . 31
4 Evolutions chimiques caractéristiques d'un environnement redox réduit . . . 32
5 Evolutions possibles d'un panache d'éthènes chlorés . . . 38

6 Types de modèles de transport réactif . . . 59

7 Voies de dégradation préférentielles des éthènes chlorés en milieu aérobie . . . 93
8 Voies de dégradation (et production) préférentielles des éthènes chlorés en milieu anaérobie . . . 94
9 Couplage chimie-transport par procédure séquentielle itérative . . . 95
10 Test de dégradation séquentielle 1D : concentrations calculées (1) . . . 98
11 Test de dégradation séquentielle 1D : concentrations calculées (2) . . . 98
12 Test de dégradation séquentielle 2D : concentrations calculées par Dédale 3D . . . 99
13 Test de dégradation séquentielle 2D : concentrations calculées par la solution analytique . . . 99
14 Zonation fixe de dégradation imposée . . . 101
15 Test d'une zonation fixe de dégradation : concentrations calculées par Dédale 3D et la solution analytique . . . 101
16 Test d'une zonation redox dynamique avec une dégradation de type cinétique : concentrations calculées par Dédale 3D . . . 102

17 Localisation du site Gerber . . . 108
18 Géologie au droit du site Gerber . . . 109
19 Coupes lithologiques des points d'eau P31, P19, P2L et forage St Chéron . . . 110
20 Coupe géologique perpendiculaire à la vallée de l'Orge et isohypses du toit de la craie . . . 112
21 Profil géo-électrique en travers de la Vallée de l'Orge . . . 113
22 Piézomètres fonctionnels implantés dans les alluvions et mixtes alluvions-craie (Etat 2002) . . . 115
23 Piézomètres fonctionnels implantés dans la craie (état 2002) . . . 115
24 Relations alluvions / craie au droit de piézomètres "doublets", 2001 . . . 116
25 Piézométrie des alluvions et de la craie, eaux moyennes . . . 116
26 Evolution de la piézométrie des alluvions et de la craie sur l'année 2001 . . . 117
27 Plan du site Gerber . . . 118
28 Photos du site Gerber en exploitation (1972-1974) et en 2001 . . . 119

29 Etat de stabilité de la source polluante 125
30 Impact possible des investigations sur les panaches dissous (1) 127
31 Impact possible des investigations sur les panaches dissous (2) 128
32 Chlorures dissous dans la nappe des alluvions (2001) 131
33 Chlorures dissous dans la nappe de la craie (2001) 131
34 Carbone organique total dissous dans la nappe des alluvions (2001) 132
35 Carbone organique total dissous dans la nappe de la craie (2001) 132
36 PCE dissous dans la nappe des alluvions (2001) 133
37 PCE dissous dans la nappe de la craie (2001) 133
38 TCE dissous dans la nappe des alluvions (2001) 134
39 TCE dissous dans la nappe de la craie (2001) 134
40 Evolution spatiale des teneurs en COT et chlorures dissous selon l'axe des panaches (2001) 135
41 Evolution spatiale des teneurs en PCE et TCE selon l'axe du panache (2001) . . 136

42 pH dans la nappe des alluvions (2001) 141
43 pH dans la nappe de la craie (2001) 141
44 Cis 1,2 DCE dissous dans la nappe des alluvions (2001) 142
45 Cis 1,2 DCE dissous dans la nappe de la craie (2001) 142
46 Chlorure de vinyle dissous dans la nappe des alluvions (2001) 143
47 Chlorure de vinyle dissous dans la nappe de la craie (2001) 143
48 Profils de concentrations en produits de déchloration des éthènes chlorés dissous selon l'axe des panaches (2003) 145
49 Profils de concentrations en chlorures dissous selon l'axe des panaches (2003) . . 145
50 Nitrates dans la nappe des alluvions (2001) 147
51 Ammonium dans la nappe des alluvions (2001) 147
52 Fer ferrique dans la nappe des alluvions (2001) 148
53 Fer ferreux dans la nappe des alluvions (2001) 148
54 Sulfates dans la nappe des alluvions (2001) 149
55 Sulfures dans la nappe des alluvions (2001) 149
56 Anhydride carbonique dans la nappe des alluvions (2001) 150
57 Potentiel redox dans la nappe des alluvions (2001) 150
58 Nitrates dans la nappe de la craie (2001) 153
59 Ammonium dans la nappe de la craie (2001) 153
60 Fer ferrique dans la nappe de la craie (2001) 154
61 Fer ferreux dans la nappe de la craie (2001) 154
62 Sulfates dans la nappe de la craie (2001) 155
63 Anhydride carbonique dans la nappe de la craie (2001) 155
64 Potentiel redox dans la nappe de la craie (2001) 156
65 Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en PCE et TCE dans la nappe des alluvions 158
66 Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en cis 1,2 DCE et CV dans la nappe des alluvions 158
67 Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en PCE et TCE dans la nappe de la craie 159
68 Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en cis 1,2 DCE et CV dans la nappe de la craie 159

69 Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en chlorures dans les nappes des alluvions et de la craie . . . 160
70 Evolution 2001-03 des teneurs en produits de déchloration sur site, dans la nappe de craie . . . 160
71 Evaluation du potentiel d'atténuation naturelle sur le site de Sermaise . . . 164
72 Proportion d'organochlorés non dégradés sur la base des chlorures totaux dissous dans la nappe des alluvions (2001) . . . 166
73 Proportion d'organochlorés non dégradés sur la base des chlorures totaux dissous dans la nappe de la craie (2001) . . . 166

74 Définition de l'extension latérale du modèle écoulement . . . 172
75 Formations hydrogéologiques représentées et emprise du modèle de transport réactif 173
76 Rapport $\frac{DCO}{DBO_5}$ pour les terres très polluées, Géoclean (1997) . . . 185

77 Piézométrie simulée de la nappe des alluvions (état de moyennes eaux) . . . 197
78 Piézométrie simulée de la nappe de la craie (état de moyennes eaux) . . . 197
79 Panache de chlorures exogènes simulé dans la nappe des alluvions, état 2001 . . . 198
80 Panache de chlorures exogènes simulé dans la nappe de la craie, état 2001 . . . 198
81 Panache de CO simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 201
82 Panache de carbone minéral d'origine organique simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 201
83 Panache d'Ae^- simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 202
84 Panache de CO simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 202
85 Panache de carbone minéral simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 203
86 Panache d'Ae^- simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 203
87 Panache de PCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 206
88 Panache de TCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 206
89 Panache de cis 1,2 DCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 207
90 Panache de CV simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 207
91 Panache de chlorures issus de la déchloration des éthènes simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 . . . 208
92 Panache de PCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 208
93 Panache de TCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 209
94 Panache de cis 1,2 DCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 209
95 Panache de CV simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 210
96 Panache de chlorures issus de la déchloration des éthènes simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 . . . 210
97 Evolution (1974-1997) des teneurs en éthènes chlorés dans la nappe des alluvions 214
98 Evolution (1974-1997) des teneurs en éthènes chlorés dans la nappe de la craie . 215
99 Sensibilité des panaches en PCE ou TCE simulés à l'alimentation en eau propre provenant de la chute d'eau . . . 217
100 Descriptif du scénario de tarissement de la source de PCE et TCE . . . 221
101 Descriptif du scénario d'augmentation du bruit de fond en nitrates . . . 223
102 Descriptif du scénario de transfert des PCE et TCE en milieu aérobie . . . 224
103 Configuration du détournement de l'Orge lors des travaux d'excavation (1993) . . 225
104 Descriptif du scénario de détournement de l'Orge . . . 226

1 Répartition des points de calcul dans les mailles . . . 275

2 Exemple de raffinement d'un maillage calqué sur 2 couches géologiques 275
3 Principe de génération du domaine 3D 277
4 Exemple de tin 277
5 Couche géologique associée 277
6 Représentation des profils de taille par imbrications d'objets, et évolution nécessaire du maillage et des conditions aux limites 279
7 Notion de segment de calcul 280
8 Structure de segments de calcul 281
9 Coupe 2D verticale d'objet géologique 282
10 Notion de segment de contour 283
11 Distribution des points de bord dans le plan (x,y) 283
12 Affectation des conditions limites latérales sur un contour 284
13 Problème d'affectation des conditions aux limites latérales 284

1 Implantation des échantillons de sols DBO_5, DCO 304

1 Zonation de l'intensité de la dégradation du (PCE+TCE) dans les alluvions et dans la craie 311

Liste des tableaux

1 Propriétés physico-chimiques des éthènes chlorés étudiés. 5

2 Ordre de grandeur de la foc^* en fonction de la lithologie du sol 19
3 Facteurs de retard publiés pour les éthènes chlorés étudiés 20
4 Principales formulations publiées du partitionnement soluté/carbone organique . 22
5 Synthèse des cinétiques publiées pour les éthènes chlorés 36
6 Cinétiques de déchloration réductive selon les zones redox 36
7 Evaluation de la masse de PCE ou TCE dégradée à partir des teneurs en sous-produits 41

8 Cinétiques chimiques 52
9 Exemples de modèles de transport réactif publiés et leurs applications 62

10 Modèle simplifié : exemple de réactions en série 89
11 Modèle simplifié : réactions aérobies et paramètres réactionnels 93
12 Modèle simplifié : réactions anaérobies et paramètres réactionnels 94
13 Test de dégradation séquentielle : paramètres réactionnels 96
14 Test d'une zonation fixe de dégradation : paramètres réactionnels 97
15 Test d'une zonation redox dynamique avec réaction de dégradation cinétique : paramètres réactionnels 100

16 Perméabilités locales, Site Gerber 118
17 Composition de la matière organique dissoute (février 2001) 122
18 Estimation des masses de PCE et TCE enfouies sur le site Gerber 123

19 Origine des chlorures 146
20 Essai colonne : récapitulatif des proportions de polluants lixiviés et éliminés du sol 162
21 Essai colonne Polden Insavalor : estimation de la dégradation des éthènes chlorés 163
22 Proportion d'éthènes chlorés dégradés dans les panaches (2001) 168
23 Calculs simplifiés de durée d'émission de la source (2001) 169

24 Paramètres hydrodispersifs des formations modélisées 174
25 Dispersivités publiées 179
26 Maxima en éthènes chlorés mesurés au droit de la source 181
27 Comparaison des temps de demie-vie caractérisant la déchloration réductive des éthènes, éthanes et méthanes chlorés 182
28 Comparaison des coefficients octanol-eau caractérisant la sorption des éthènes, éthanes et méthanes chlorés 182
29 Participation des éthènes chlorés dans le chlorure d'origine organique 182

30 Estimation de la sorption des PCE et TCE 184
31 Teneurs en DCO et COT dans les eaux souterraines 186
32 Teneurs en solvants chlorés en aval lointain dans les alluvions et la craie (2002) . 191

33 Bilan hydrique de la simulation en régime permanent 200
34 Flux source et paramètres de l'atténuation, estimés par calage, pour le carbone organique oxydable, le carbone minéral et Ae^- 204
35 Flux source et paramètres de l'atténuation, déduits du calage, pour les éthènes chlorés 205
36 Bilan massique sur la simulation 1974-2001 218
37 Calcul des masses de TCE et PCE sorbées dans le volume de source-sol (état 2001 simulé) 219
38 Durées de vie des différentes composantes de la source d'après la modélisation . . 220
39 Ecarts obtenus pour les paramètres d'atténuation et pour les durées de vie de la source d'éthènes chlorés 232

1 Critères d'appréciation de l'impact des éthènes chlorés sur la santé 254

1 Synthèse des techniques de traitements existants pour les sols et les eaux pollués 262

1 Représentations de la perméabilité du milieu en fonction de la teneur en eau . . . 269
2 Représentation de la succion capillaire en fonction de la teneur en eau 270
3 Conditions aux limites dans Dédale 273

1 Formalisme Dédale 3D d'une réaction quelconque 286
2 Formalisme Dédale 3D du schéma réactionnel étudié 286
3 Coefficients de dégradation respectifs aux deux plages redox 287

1 Activités autorisées sur le site Gerber 294
2 Etudes et travaux réalisés sur le site Gerber 296

1 Campagnes piézométriques réalisées (sites Gerber et Debono) 299
2 Campagnes d'analyses de la qualité des eaux souterraines (sites Gerber et Debono) 300
3 Campagnes d'analyses de la qualité des sols (site Gerber) 301
4 Données COT, DCO, DBO et COD disponibles (site Gerber) 302

1 Teneurs en DBO_5 et DCO de percolats (Géoclean, 1997) 304
2 Teneurs en DBO_5 et DCO de lixiviats (IRH, 1994) 304
3 Rapport $\frac{DCO}{COT}$ pour des solutions théoriques 305
4 Proportions en éthènes, éthanes et méthanes chlorés de la source (site Gerber) . 306
5 Teneurs en eau mesurées (site Gerber) 306
6 Teneurs en matière organique solide mesurées (site Gerber) 307
7 Teneurs en matière organique solide préconiseés par l'EPA 307

1 Paramètres d'atténuation pour le (PCE+TCE) propres au modèle Sogreah . . . 312

Introduction générale

Pour les eaux souterraines, l'atténuation naturelle est définie comme l'ensemble des processus qui permettent naturellement la réduction des concentrations, du volume, de la mobilité voire de la toxicité d'un panache de contaminants. Elle rassemble des phénomènes non-destructifs et destructifs. Elle est observée dans les nappes, depuis une vingtaine d'années, au droit de panaches d'hydrocarbures d'origine pétrolière et, plus récemment au droit de panaches de solvants chlorés. L'intérêt des scientifiques suscité par ces observations, de nombreux travaux ont été entrepris depuis ; il a ainsi pu être montré que l'atténuation naturelle pouvait dans des configurations particulières (lorsque sa composante destructive joue un rôle prépondérant), constituer une capacité de dépollution significative, parfois plus efficace que des solutions actives. Cependant, les mécanismes d'atténuation et les moyens de quantification ne sont encore que partiellement explorés.

Par ailleurs, les hydrocarbures et les solvants chlorés sont présents sur plus de 50% des sites pollués en France, les contraintes environnementales pour les exploitants industriels sont de plus en plus fortes, la réhabilitation de sites pollués engendre des investissements importants et des recherches sont donc menées pour optimiser les modes de gestion de ces sites. L'atténuation naturelle des hydrocarbures, et des solvants chlorés en particulier, pourrait constituer une méthode alternative intéressante.

Dans ce contexte, l'enjeu principal de la valorisation de l'atténuation naturelle consiste à quantifier son efficacité, sujet auquel nous nous sommes intéressés : *l'objet des travaux de thèse a été de proposer un moyen de quantification de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères qui soit adapté au contexte de réhabilitation d'un site réel.*

La quantification de l'atténuation des éthènes chlorés dans les panaches dissous s'avère scientifiquement complexe pour de multiples raisons, les principales étant que :

- les mécanismes de dégradation des éthènes chlorés mis en jeu font intervenir des réactions biochimiques diverses et peuvent faire apparaître des produits de dégradation plus nocifs que leurs pères,
- l'occurence de ces réactions est fortement conditionnée par l'environnement redox et l'intensité de la vie microbienne sur le site, résultat de l'interaction entre de multiples facteurs, tels que l'hydrogéologie du site, la physico-chimie de la matrice solide des aquifères et des eaux souterraines et superficielles environnantes, les caractéristiques de la source polluante (composition, mode de déversement), voire d'autres perturbations anthropiques éventuelles...

L'évaluation correcte de l'efficacité de l'atténuation naturelle qui se produit aujourd'hui et la prévision de celle qui pourrait se produire demain, pour des conditions environnementales imposées, nécessitent donc d'avoir un outil qui puisse aborder le milieu contaminé dans sa globalité tout en intégrant des mécanismes complexes, d'échelle fine et très spécifiques au terrain.

La quantification réalisée dans le cadre du choix d'une solution de réhabilitation d'un site pollué réel ajoute de nouvelles contraintes : en effet, il faut dans ce cas disposer d'un mode de quantification qui soit également compatible avec les données propres au contexte et suffisamment flexible pour simuler des configurations nécessaires à l'appréciation de la pérennité de conditions d'atténuation dans le futur (par exemple, une évolution des usages ou un couplage à des solutions de dépollution actives).

Dans un premier temps, une revue bibliographique aborde, à travers la problématique générale de la contamination par les solvants chlorés, l'intérêt d'une valorisation de l'atténuation

naturelle, puis les principaux mécanismes d'atténuation observés pour les éthènes chlorés et les modes de quantification utilisés.

Dans un second temps, nous précisons les différentes approches de modélisation de l'atténuation naturelle existantes et notre constat de l'incompatibilité des modèles courants, selon leurs types, soit avec les contraintes de gestion d'un site pollué réel, soit avec la configuration de la source, qui est souvent mixte (composée à la fois d'éthènes chlorés et d'autres composants organiques éventuellement biodégradables). Une démarche simplifiée de modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes, adaptée aux contextes des sites pollués, est proposée et développée à partir du code d'écoulement et de transport en milieu souterrain DEDALE-3D, basée notamment sur la sélection des phénomènes prépondérants spécifiques au site, et sur la globalisation de certains mécanismes de l'atténuation. Les simplifications proposées sont discutées.

Dans un dernier temps, nous présentons l'application du modèle développé à un site pollué réel : le site orphelin Gerber à Sermaise (Essonne, 91). Celle-ci doit permettre de déterminer si l'imprécision associée au modèle simplifié proposé reste acceptable pour aider à la compréhension et la quantification des mécanismes d'atténuation naturelle sur un site pollué et de leur pérennité, voire à la sélection d'un mode de gestion. Dans cette partie, une large place est consacrée à l'exploitation des données disponibles sur le site de Sermaise, en termes de compréhension du transfert des polluants et de leur atténuation. Les résultats du modèle, renseigné sur cette base, sont ensuite présentés.

Première partie

Intérêt de l'atténuation naturelle dans le cadre de la réhabilitation de sites pollués aux solvants chlorés

Chapitre 1

Problématique des sols et aquifères pollués aux solvants chlorés en France

Sommaire

1.1 Usage des solvants chlorés et état des lieux de la contamination des aquifères en France 4

1.2 Caractéristiques de la contamination 5

1.2.1 Produits rémanents dans les eaux 5

1.2.2 Produits toxiques 7

1.3 Cadre réglementaire français et politique de réhabilitation . . . 7

1.3.1 Principaux textes applicables 7

1.3.2 Réhabilitation fondée sur l'analyse du risque 8

1.4 Limites des méthodes de décontamination classiques 8

1.4.1 Techniques classiques de dépollution 8

1.4.2 Applicabilité aux éthènes chlorés 8

1.5 Définition de l'atténuation naturelle 10

1.6 Prise en compte de l'atténuation naturelle dans les politiques de gestion de sites pollués 11

1.7 Conclusion 12

Les solvants chlorés sont fréquemment observés dans les aquifères, ceci en raison de leur utilisation courante en milieu industriel et de leur caractère rémanent dans le milieu souterrain. Cette pollution pose problème du fait de la toxicité de ces produits.

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction générale, notre travail, dont l'étude bibliographique, se limite à l'étude des éthènes chlorés dissous dans les aquifères, c'est à dire à une des familles constituant les solvants chlorés. Le présent chapitre constitue l'exception, étant généralisable à la majeure partie des composés constituant les solvants chlorés. Il rapporte les principales caractéristiques de la contamination par les solvants chlorés, les limites des techniques de réhabilitation classiques et aborde l'une des méthodes alternatives étudiées : l'atténuation naturelle.

1.1 Usage des solvants chlorés et état des lieux de la contamination des aquifères en France

Les solvants chlorés sont des hydrocarbures halogénés, c'est à dire des molécules constituées, à la base, uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et où des atomes de chlore ont susbtitué des atomes d'hydrogène. L'appellation de solvants chlorés concerne différents types de molécules, comme des alcanes (chaînes carbonées aliphatiques saturées), des alcènes (chaînes aliphatiques insaturées) et des hydrocarbures aromatiques (contenant la boucle benzène). Divers solvants chlorés sont utilisés en France comme le chlorure de méthylène (dichlorométhane), le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, voire le 1,1,1 trichloroéthane [1].

La consommation française de solvants chlorés neufs est essentiellement le fait de neuf secteurs industriels : nettoyage à sec, traitement des métaux, peintures, pharmacie, phyto-sanitaires, encres, colles et caoutchoucs. La quasi-totalité est utilisée dans les secteurs industriels du nettoyage à sec (pressing, laveries, teintureries, nettoyage industriel) et du traitement des métaux (dégraissage, préparation des surfaces, nettoyage après usinage et assemblage). Ceux-ci correspondent à environ 15 000 entreprises dispersées [Hugon & Lubeck, 2000]. *L'usage des solvants chlorés est donc généralisé.* Ils représentent 15% de la consommation française de solvants neufs, soit 90 kt sur 600 kt.

Dans le cadre des inventaires nationaux mis en place par la circulaire Barnier (1993), l'inventaire des sites pollués BASOL [2] recensait 3 735 sites en janvier 2004. *Les solvants chlorés ont été détectés sur 12% des sites où une pollution des sols ou des nappes est observée.* Les principales causes de la contamination des sols et des eaux sont les enfouissements ou les épandages sauvages de déchets industriels, le stockage de déchets dans des décharges plus ou moins bien contrôlées et les accidents de transport.

Les sites *potentiellement* pollués sont également recensés dans le cadre de l'inventaire BASIAS [3]. Cet inventaire devrait être achevé en 2004 et contenir entre 300 000 et 400 000 sites potentiellement pollués. *La pollution aux solvants chlorés est donc de grande ampleur.*

Notre étude se limitera à la contamination des aquifères par les solvants chlorés dissous. Elle sera restreinte aux éthènes chlorés : tétrachloroéthylène (PCE) et trichloroéthylène (TCE) et leurs deux principaux produits de dégradation : cis 1,2 dichloroéthylène (cis 1,2 DCE) et chlorure de vinyle (CV). Ceci pour les raisons suivantes :

- PCE et TCE sont les deux solvants les plus couramment utilisés. Ils constituent, avec le dichlorométhane, les principaux solvants chlorés actuellement utilisés en France [Hugon & Lubeck, 2000] et rencontrés sur les sites pollués (les deux composés organiques sont les plus fréquemment retrouvés dans les sites de stockages de déchets allemands et américains [Arneth *et al.*, 1989]) ;

[1] Uniquement comme intermédiaire de production des composés hydrochlorofluorocarbonés.

[2] Il s'agit de l'inventaire des sites répertoriés comme pollués par une activité industrielle passée ou présente et appelant une action des pouvoirs publics. Quatre inventaires ont été réalisés par les préfets avec les DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) en 1992, 1994, 1996 et 2000. Le recensement a vocation à être actualisé en continu (http ://basol.environnement.gouv.fr).

[3] Il s'agit d'inventaires historiques qui ont vocation de reconstituer le passé industriel d'une région et de recenser les sites (http ://basias.brgm.fr).

– ils peuvent dans certaines conditions migrer sur de grandes extensions géographiques sous forme dissoute dans les aquifères : l'ingestion d'eau contaminée ou l'inhalation de volatils provenant du dégazage de nappes souterraines constituent alors souvent la source principale de risques et les modes d'exposition les moins maîtrisables.

1.2 Caractéristiques de la contamination

Les éthènes chlorés sont à la fois rémanents dans les eaux et toxiques pour l'homme.

1.2.1 Produits rémanents dans les eaux

La rémanence des solvants chlorés dans les eaux est essentiellement conditionnée par leur caractère non miscible et leur densité (supérieure à 1) qui limitent leur accessibilité (et donc leur traitement) et par leur faible biodégradabilité en conditions naturelles aérobies.

1.2.1.1 Distribution spatiale complexe de la source et relargage à long terme

Les PCE et TCE sont des alcènes (les formules chimiques de ces composés sont présentées figure 2, page 27). Ils font partie des *Dense Non Aqueous Phase Liquid* (DNAPL), c'est à dire des composés non miscibles à l'eau et plus denses que l'eau. Le tableau 1 récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques des éthènes chlorés que nous allons étudier.

	Solubilité dans l'eau (mg/l)	**Coefficient de partage octanol-eau** log_{10}**(Kow)**	**Constante de Henry (Pa/(mol/**m^3 **eau))**	**Densité liquide kg /**m^3 **(20°C)**	**Pression de vapeur (Pa)**	**Densité de vapeurs à 20°C**
PCE	150 à 25°C	2,67	1 844 à 25°C	1,62	1 900 à 20°C 2 462 à 25°C	5,8
TCE	1 070 à 20°C	2,38	1 044	1,46	7 960 à 20°C	4,5
cis-DCE	800 à 20°C 3 500 à 25°C	1,86	327 à 20°C 407 à 25°C	1,28	24 000 à 20°C 27 332 à 25°C	3,34
CV	1 600 à 20-25°C	1,4	2 730 à 20-25°C	gaz	3,3. 10^5 à 20°C	2,15

Les données peuvent varier beaucoup d'une publication à l'autre. Nous rapportons ici les grandeurs fournies dans les fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS (http ://www.ineris.fr/recherches/fiches/fiches.htm).
Le coefficient de partage octanol/eau mesure le degré d'hydrophobicité d'un composé et la constante de Henry décrit le partitionnement gaz/liquide d'un composé dissous dans l'eau (voir le § 2.1 consacré à ce sujet, page 16).

Tab. 1 – *Propriétés physico-chimiques des éthènes chlorés étudiés, données EPA [OSWER, 2000].*

Ces propriétés des éthènes chlorés vont fortement conditionner le comportement de la source polluante et sa migration sous forme dissoute. Les TCE et PCE sont caractérisés par un fort caractère hydrophobe (log_{10}(Kow) supérieur à 2). Les éthènes chlorés sont volatils. Leur solubilité est relativement élevée.

Quand un DNAPL est déversé accidentellement sur la surface du sol, la phase huile migre par gravité vers le bas, au sein du sol sur lequel le produit a été répandu. Si le volume déversé dépasse la rétention capillaire de la zone non saturée, la zone saturée est atteinte. La source infiltrée dans

le sol se retrouve compartimentée en quatre phases, qui constituent "un corps d'imprégnation" [4].

- La phase huile : cette phase, liquide et continue, s'écoule préférentiellement à travers la porosité secondaire du sol (fractures, discontinuités, couches à grains plus grossiers) plutôt que dans la matrice poreuse et peut migrer sur de longues distances verticalement et latéralement [Newell & Connor, 1992], [Rivett *et al.*, 2001]. Les couches d'argiles qui sont considérées comme des barrières confinantes pour les écoulements d'eau souterraine ne le sont pas pour les DNAPL qui s'insinuent à travers les micro-hétérogénéités. Cette phase sera accumulée dans les pièges morphologiques du *substratum* local. La distribution de la phase huile est donc complexe et fortement tributaire de la stratigraphie et des hétérogénéités locales. Les réservoirs de phase liquide, ou *pools*, seront difficilement localisables et récupérables. S'ils restent présents au sein d'un aquifère, ils vont relarguer des produits jusqu'à entière dissolution. Compte tenu de la surface de contact des *pools* avec l'eau, ceux-ci constituent une source de contamination durable.
- La phase d'huile résiduelle : elle est piégée par capillarité sur le trajet de migration des DNAPL. La masse de produit stockés sous forme résiduelle peut être considérable : quarante litres d'hydrocarbures peuvent être retenus par rétention par un m^3 de silt, 5 litres par m^3 de gravier [Académie des Sciences, 2000]. [Newell & Connor, 1992] reportent que la saturation résiduelle en DNAPL occupe entre 5 à 20% de la porosité en zone non saturée et jusqu'à 50 % en zone saturée. Si elle n'est pas extraite du milieu, la phase résiduelle émet donc également du polluant sur le long terme. Les concentrations remobilisées évolueront au gré du battement de la nappe.
- La phase dissoute : elle est issue de la dilution du polluant en phase huile (*pool* ou saturation résiduelle) par l'eau souterraine qui circule au droit de la source. Une partie de cette masse passée sous forme dissoute s'adsorbe sur la matrice solide de l'aquifère.
- La phase gazeuse : elle reste piégée dans l'aquifère ou se volatilise en surface selon le type de sol de couverture.

[Barcelona, 1997] a, par exemple, étudié la distribution des masses d'éthènes chlorés sur des carottes de sol du site *Air Force Base* de Wurtsmith (Michigan) au droit de la source de contamination. Il s'est avéré que la masse dissoute dans l'eau correspondait en moyenne à 1% de la masse totale mesurée, le reste étant associé au solide. Au droit d'une zone source de NAPL, les concentrations dissoutes ne constituent donc qu'une faible fraction de la masse polluante totale. L'auteur a également étudié la répartition eau/sol des éthènes, plus en aval, sur des échantillons dépourvus de phase huile. Il s'avère que la masse associée (uniquement par sorption) au solide correspondait également à 99% de la masse totale mesurée.

Ainsi, de par leur densité et leur caractère hydrophobe, une source d'éthènes chlorés infiltrée dans le sol constitue une pollution qui peut avoir une grande extension géographique et qui s'exprime sur le long terme. Les concentrations dissoutes au droit de la source et dans le panache constituent seulement une faible fraction de la masse polluante en place. La pollution en phases huile, résiduelle et sorbée sera difficilement remobilisable, comme nous le verrons au paragraphe 1.4.2, page 8.

[4] Voir les études sur modèles physiques publiées par [Razakarisoa *et al.*, 1995], [Kueper *et al.*, 1993], [IFARE & Agence de l'Eau Rhin Meuse, 1997-2001].

1.2.1.2 Faible dégradabilité des produits purs en milieu aérobie

Les solvants chlorés sont des polluants organiques et sont, à l'opposé des composés inorganiques, potentiellement dégradables. *La vitesse de dégradation est fonction du composé et des conditions physico-chimiques locales du site pollué.*

Le PCE et le TCE sont peu dégradables dans un aquifère aérobie, alors que l'état aérobie est le plus fréquemment rencontré en milieu naturel : cette seconde caractéristique des sols accentue leur rémanence dans les eaux. Les deux solvants auront donc un comportement conservateur dans les eaux aérobies et vont former de grands panaches dissous susceptibles d'affecter des zones qu'un panache plus dégradable n'aurait pas atteint.

1.2.2 Produits toxiques

Les éthènes chlorés sont toxiques pour l'homme s'ils sont ingérés (sol ou eau contaminés) ou inhalés, et ce à faible concentration.

Les concentrations seuils de l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) pour l'eau potable sont de l'ordre du $\mu g/l$ à la dizaine de $\mu g/l$, pour les PCE, TCE, cis DCE et CV, c'est à dire très faibles (voir annexe A, page 253). Ces concentrations seuils sont généralement dépassées au droit et en aval d'un site pollué.

Cependant, dans le cadre de la politique de gestion des sites pollués, ces seuils de potabilité ne constituent pas forcément un objectif de dépollution puisque les administrations compétentes privilégient une approche de réhabilitation basée sur l'évolution des risques, qui prend en compte l'existence de cibles et de voies de transfert, contrairement aux normes de qualité des eaux.

Il est à noter que le chlorure de vinyle, éventuellement produit lorsque la dégradation des PCE et TCE est possible, est généralement plus nuisible que les produits pères.

1.3 Cadre réglementaire français et politique de réhabilitation

1.3.1 Principaux textes applicables

Les sites dont le sol a été pollué directement ou indirectement par des activités industrielles sont soumis à la loi relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) de 1976 et à son décret applicatif (Décret de 1977), voire à la loi sur l'Eau de 1992 et la loi sur les déchets de 1975. Ce cadre législatif est parfois peu adapté aux contraintes du terrain dans la mesure où :

- il impose la dépollution d'un site à la cessation d'activité,
- il ne fixe pas de niveau de dépollution,
- il est facilement contourné.

Depuis une dizaine d'années, le dispositif réglementaire est orienté vers un suivi de l'impact environnemental des installations tout au long de leur activité et une réhabilitation fondée sur l'analyse de risque (cf. les circulaires des 3/12/93 (Barnier), 3/04/96, 18/04/96, 10/12/99 et 10/12/99, et la Loi sur les Nouvelles Régulations Economiques de 2002). L'annexe B, page 255, détaille le contenu des textes, les différentes lacunes du dispositif législatif et les dérives associées.

Les contraintes environnementales pour les exploitants industriels sont ainsi de plus en plus fortes, que ce soit pour le démarrage, la poursuite d'activité ou encore la vente d'un site industriel. Lorsque les exploitants ou détenteurs d'un site pollué sont insolvables ou inexistants, la dépollution revient à la charge de l'Etat. On parle dans ce cas de sites orphelins. L'Etat finance les travaux par l'intermédiaire de l'ADEME, établissement public officialisé par la loi du 19 janvier 1995, qu'il subventionne.

1.3.2 Réhabilitation fondée sur l'analyse du risque

La politique nationale de réhabilitation est fondée sur le principe de l'analyse de risque [5]. Elle s'appuie sur le constat que *ce n'est pas tant la présence de polluants dans les sols qui est problématique, mais le fait que cette pollution soit mobilisable, et qu'elle risque d'affecter une population* [MATE *et al.*, 2000]. L'étude de risques consiste à analyser les voies de transfert possibles et l'impact sur des cibles (population, faune, flore). Ainsi, cette approche ne conduit à une dépollution que s'il y a présence simultanée d'une source, d'une cible et d'un mode de transfert.

Quand des travaux sont nécessaires, ils sont définis en fonction de deux paramètres :

- les objectifs de contamination résiduelle retenus pour le site (ces objectifs doivent être compatibles avec le contexte socio-politique, c'est à dire l'usage qui sera ultérieurement réservé au site ou à la ressource) ;
- la faisabilité technique et l'acceptabilité économique des travaux.

Un arbitrage est opéré par les services compétents de l'Etat entre les dépenses qu'entraîne une accélération du processus de restauration du site et celles qui résultent d'une restriction de l'usage du site par le fait du délai nécessaire au processus de restauration naturel.

1.4 Limites des méthodes de décontamination classiques dans le cas d'une pollution par les solvants chlorés

1.4.1 Techniques classiques de dépollution

La variété des polluants et la variabilité de leurs comportements (volatilité, solubilité, sorption, biodégradation), la diversité des conditions locales (nature des sols, de la nappe, disponibilité des surfaces utilisables à proximité, zone urbaine ou non), l'objectif visé et le coût supportable font que le choix d'une stratégie de dépollution est un problème multicritère difficile.

Les méthodes de réhabilitation sont donc variées. Elles peuvent être appliquées sur un sol constituant une source polluante ou sur un panache et sont basées :

- soit sur l'extraction des contaminants et le traitement,
- soit sur le traitement in situ,
- soit sur la suppression des voies de transfert.

Les techniques classiques et l'ordre de grandeur des coûts figurent en annexe C, page 261.

[5] Conséquence directe de l'inadéquation des politiques de réhabilitation totale qui ont pu être menées ces vingt dernières années aux Pays Bas ou aux Etats-Unis par exemple.

1.4.2 Applicabilité aux éthènes chlorés

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1.1 (page 5), une contamination aux solvants chlorés est constituée de plusieurs phases. Les phases résiduelles et liquides constituent les deux composantes les plus critiques du point de vue d'une dépollution, du fait de leur difficile accessibilité, de leur rémanence dans les aquifères et de leur potentiel d'émission de polluant dissous. La dépollution par extraction des contaminants s'applique avant tout à ces deux phases. Différentes méthodes peuvent *remobiliser les phases liquides et résiduelles in situ* comme l'abaissement des tensions superficielles (par produit chimique ou température) ou le forçage des gradients hydrauliques et le pompage. Certaines méthodes de traitement sont applicables sur les sols après excavation. Ces techniques sont simples à mettre en oeuvre et permettent une décontamination assez rapide et complète, si la pollution est contenue dans un volume restreint de terres et si le site est dépourvu de pools de solvants chlorés non identifiés. Par contre, elles sont assez coûteuses et doivent être appliquées avec précaution pour ne pas remobiliser certaines sources et aggraver temporairement les risques.

Ces techniques s'avèrent rapidement financièrement ou techniquement inabordables ou ne garantissent plus une décontamination complète lorsque :
- la zone à décontaminer est très étendue (du fait d'une source multiple ou d'une migration gravitaire des produits de grande ampleur),
- des *pools* non identifiés et non extraits continuent à relarguer sur le long terme et prolongent la durée de dépollution,

par exemple, à cause du tonnage de terre à excaver et à traiter ou, pour une solution de pompage, du fait du volume d'eau à canaliser pour solliciter toute la source et du temps de pompage et de traitement nécessaire.

[Rifai & Bedient, 1997] rapportent ainsi l'échec d'une solution de pompage-traitement sur le site de Plant 44 (Arizona), mise en place pendant 10 ans, du fait de la persistance de l'émission de *pools* non identifiés et de l'accumulation de concentrations dissoutes dans des zones à convection faible. La modélisation a ensuite montré que la solution de pompage-traitement ne permettrait pas d'atteindre les objectifs de décontamination, le temps nécessaire à l'abaissement des concentrations étant très très long.
[Wiedemeier *et al.*, 1998] rapportent un sondage réalisé par le *National Research Council (NRC) Committee on Groundwater Cleanup Alternatives* sur 77 sites pollués par des NAPL et où des systèmes de pompage-traitement ont été mis en oeuvre : les objectifs de dépollution ont été atteints pour moins de 10 % des sites.

Les dispositifs de suppression des voies de tranfert représentent un investissement plus lourd, mais peuvent s'avérer très efficaces. Ces méthodes ont cependant différentes limites :
- elles sont difficilement réalisables si le *substratum* est situé à grande profondeur ;
- dans le cas d'une barrière traitante, si les phases résiduelles et liquides encore en place sont importantes, la durée de l'opération peut engendrer des frais de fonctionnement lourds (liés par exemple au coût de renouvellement des réactifs pour une barrière traitante) ;
- un confinement étanche n'est pas une solution de décontamination (maintien de la source en place) et peut poser un problème du suivi sur le long terme ([ADEME, 2001] aborde le problème de mémoire).

On voit donc que les solutions traditionnelles de réhabilitation de sites pollués peuvent être adaptées aux caractéristiques des solvants chlorés (le tableau 1 de l'annexe C, page 262, précise l'ensemble des traitements classiques de dépollution applicables aux solvants chlorés pour les eaux

et les sols). Il s'avère néanmoins que, dans certaines configurations de pollution de grande ampleur, ces méthodes dites "intrusives" peuvent avoir une capacité de dépollution peu satisfaisante.

Parallèlement à ces pratiques, le strict suivi de sites pollués a permis de constater que certains panaches dissous étaient stabilisés voire en voie de régression. Ces observations ont suscité un vif intérêt de la part des administrations et des exploitants qui ont financé des études sur le sujet. Ces études sont à l'origine d'une approche de réhabilitation alternative, qui valorise les phénomènes de dégradation naturelle dans les aquifères (il s'agit de l'atténuation naturelle contrôlée et de la stimulation de la dégradation naturelle des composés) et qui peut être prise en compte dans la gestion des sites pollués.

1.5 Définition de l'atténuation naturelle

Les premières institutions qui ont étudié l'atténuation naturelle de panaches d'hydrocarbures sont américaines. Il s'agit pour l'essentiel, d'organismes appartenant à l'*United States Environmental Protection Agency* (US-EPA). Depuis une vingtaine d'années, ceux-ci ont observé les panaches d'hydrocarbures pétroliers (essentiellement constitués de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes ou BTEX) issus de citernes souterraines fuyantes, puis plus récemment les panaches de solvants chlorés présents au droit des bases d'entraînement de l'*US Air Force*. Il a été constaté que certains de ces panaches étaient stabilisés, voire en voie de régression, alors qu'aucune action de dépollution n'avait été mise en oeuvre. Une sorte de "confinement naturel" se produisait.

Il a ensuite pu être montré que ce confinement naturel pouvait, lorsque les conditions de géologie, d'hydrologie, de chimie et de biologie du milieu étaient favorables, constituer une capacité de dépollution plus efficace que la mise en oeuvre d'une solution de dépollution active (c'est à dire avec action de l'homme). L'US-EPA présente une liste d'études de cas où cette capacité des aquifères à "s'auto-nettoyer" a été mise en évidence (www.epa.gov).

Des études ont, par exemple, montré que le panache de TCE observé au droit du site de St Joseph (*Allied Signal Brake Systems*, Michigan) était confiné sur 700 mètres [Weaver *et al.*, 1995] et la dégradation du TCE a été évaluée à 270 kg de TCE par an [Technology Innovation Office, 1996].
[Imbrigiotta *et al.*, 1997] ont comparé le flux massique de TCE extrait par pompage-traitement sur le site de Picannity Arsenal (New Jersey) à ceux mis en jeu par la dilution, volatilisation ou dégradation en place sur le site. Ils concluent que la masse de polluant extraite par pompage sur un an représente seulement un cinquième du polluant naturellement biodégradé sur la même période, ou l'équivalent de la masse de TCE dispersée par volatisation ou dilution.

Finalement, il a également a été constaté que des travaux de dépollution pouvaient parfois interférer avec la dégradation naturelle, alors qu'elle constituait la seule capacité de dépollution réellement significative sur le site, et qu'il fallait donc faire preuve d'une grande prudence lors de la réhabilitation d'un site pollué aux solvants chlorés.

Ces phénomènes ont donc été étudiés de manière approfondie et formalisés sous le terme d'atténuation naturelle.

L'atténuation naturelle est définie comme l'ensemble des processus qui permettent naturellement la réduction des concentrations, du volume, de la mobilité voire de la toxicité d'un panache de contaminants. Elle rassemble des phénomènes non-destructifs et destructifs. Les phénomènes non-destructifs induisent une réduction des concentrations mais conservent la masse polluante (il peut s'agir, par exemple, de la dilution, de la sorption). Les phénomènes destructifs diminuent effectivement la masse de polluant, son volume et parfois sa toxicité. La destruction peut être biotique (faisant intervenir les microorganismes du sol) ou abiotique.

1.6 Prise en compte de l'atténuation naturelle dans les politiques de gestion de sites pollués

Aux Etats-Unis, des outils méthodologiques (dont les protocoles spécifiques aux solvants chlorés [NRMRL, 1998] et aux BTEX [Wiedemeier *et al.*, 1995]) et des directives (dont la Directive OSWER de 1999 [6]) préconisent l'intégration de l'atténuation naturelle dans la politique de gestion des sites pollués. Les protocoles sont nombreux, rédigés par des organismes fédéraux ou nationaux, des entreprises privées, des associations de la profession industrielle, mais les critères d'évaluation de l'atténuation naturelle sont fondés sur les mêmes principes. Seuls les protocoles de l'US-EPA sont reconnus. Ces protocoles et directives n'ont pas force de loi, mais guident le personnel de l'EPA, le public et les Etats et constituent, pour l'instant, les principaux standards internationaux. L'atténuation naturelle est également progressivement intégrée dans le droit américain [7]. *Depuis une dizaine d'années, de nombreux sites sont en voie de décontamination par atténuation naturelle (sites pollués aux BTEX, voire aux solvants chlorés) aux Etats-Unis.*

Dans le cadre d'une réhabilitation, l'emploi de l'atténuation naturelle peut être accompagné d'autres processus de dépollution actifs [8]. *L'US-EPA insiste sur le fait que si l'atténuation naturelle est appliquée seule pour réhabiliter un site, cela doit être avec une grande prudence, du fait des incertitudes associées à son efficacité. Cela a conduit à la notion d'atténuation naturelle dite "contrôlée", c'est à dire que son application nécessite un suivi du site pollué pour s'assurer de son efficacité.*

L'*English and Welsh Environment Agency* a conçu un guide de mise en oeuvre de l'atténuation naturelle de caractère général (élargi à plusieurs types de substances) qui comporte des exigences précises telles que *l'atteinte des objectifs de réhabilitation dans les trente ans* [9].

[6] Cette Directive clarifie l'usage de l'atténuation naturelle contrôlée pour la réhabilitation des sites gérés par les programmes de *l'Office of Solid Waste and Emergency Response* (OSWER), c'est à dire les sites *Superfund*, *RCRA Corrective Action* et *Underground Storage Tank*.

[7] [Kremer, 1997] rapporte que les Etats du New Jersey et de Caroline du Nord ont une loi concernant l'atténuation naturelle dans les eaux souterraines, d'autres Etats ont des lois concernant l'atténuation naturelle dans les sols.

[8] [OSWER, 2000] traite des méthodes actives qui peuvent être associées à l'atténuation naturelle (on parle alors de bioremédiation). La mise en oeuvre de ces méthodes doit permettre d'augmenter les rendements de la dégradation naturellement présente sur un site. Diverses solutions existent selon que l'on souhaite stimuler l'oxydation ou la déchloration directe, ou le cométabolisme : bioventing, biosparging, injection d'accepteurs d'électrons (O_2, H_2O_2, permanganate) et/ou de donneurs d'électrons (méthane, toluène, phénol, méthanol, molasses, lactate, propane, hydrogène), de nutrients. Des méthodes hydrauliques peuvent également être employées comme la recirculation des eaux souterraines.

[9] Au delà de trente ans, la gestion du problème est considérée comme plus aléatoire pour des raisons techniques et administratives.

En France, l'intégration de l'atténuation naturelle n'est pas aussi effective ou définie (réglementairement ou du point de vue des pratiques). L'atténuation naturelle est prise en compte dans les phases de diagnostic [Nowak *et al.*, 2003], mais n'est pas considérée comme une technique de traitement de pollutions à part entière. [ADEME, 2001] mentionne le recours à l'atténuation naturelle parmi d'autres techniques envisageables et émet quelques principes tels que *la préférence des processus qui conduisent à une véritable dégradation, réduction de toxicité et de mobilité des polluants plutôt que des simples mécanismes de dispersion - dilution des polluants.* Le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués (CNRSSP) travaille actuellement sur la validation pour l'Europe des protocoles d'étude américains [10] en vue d'intégrer l'atténuation naturelle dans la politique française de gestion des sites pollués, voire élargir son utilisation à d'autres polluants. Le BRGM a rédigé un ensemble de recommmandations concernant l'utilisation possible de l'atténuation naturelle dans la gestion française des sites et sols pollués [Nowak *et al.*, 2003]. Il y est affirmé que l'atténuation naturelle peut être un mode de traitement alternatif aux techniques interventionnistes si l'on est capable d'en évaluer le rapport coût-efficacité au même titre que pour n'importe quelle autre technique de dépollution. Les préconisations les plus "novatrices" du rapport sont les suivantes :

- l'atténuation naturelle doit être utilisée pour les sites qui ne présentent plus de danger pour la santé humaine, c'est à dire dans le cadre de réhabilitation d'éco-systèmes ;
- l'atténuation naturelle est adaptée au milieu eau. Le milieu source-sol, de nature plus hétérogène, est à exclure lorsqu'il n'est pas contrôlé, c'est à dire si la pollution dans les sols risque d'exposer des populations à un niveau de risque jugé inacceptable, ou représente une source d'aggravation de la qualité des aquifères ;
- l'étude de faisabilité de l'atténuation naturelle entre dans une logique de traitement de site ; elle ne doit pas se limiter à un diagnostic et doit prendre en compte l'intégralité des substances (à risque) ;
- le niveau de résultat attendu dans le cadre de la démonstration de l'efficacité de l'atténuation naturelle doit être fixé : cela concerne les critères prouvant l'existence des processus naturels ainsi que l'évaluation de la pérennité et de l'efficacité des processus identifiés. La quantification doit intégrer les contraintes liées aux spécificités du site et de son environnement et implique la maîtrise de l'ensemble des opérations intervenant depuis l'échantillonnage sur site jusqu'à la modélisation des phénomènes.

[Nowak *et al.*, 2003] soulignent que la principale difficulté réside actuellement dans la disponibilité d'outils permettant de fournir aux gestionnaires des éléments fiables de décision. *Nous remarquons que le fait d'exclure le milieu sol (source) non maîtrisé d'une solution d'atténuation naturelle apparaît assez antinomique avec une pollution de solvants chlorés souvent caractérisée par de fortes concentrations de produits adsorbés sur les sols et sous forme de saturations résiduelle et huile peu accessibles et peu prévisibles sur le long terme.*

1.7 Conclusion

Les PCE et TCE sont toxiques pour l'homme, à faible concentration, et rémanents dans les eaux. Leurs éventuels produits de dégradation sont également nocifs et leur apparition différée. Leur présence dans les aquifères posent donc problème et les solutions de dépollution intrusives

[10] Les méthodes appliquées aux Etats-Unis ne sont en effet pas directement transposables à l'Europe, en partie pour une question de densité de population (une forte densité rapproche les cibles des sources).

existantes, adaptées aux propriétés physico-chimiques des composés, peuvent s'avérer peu satisfaisantes dans des cas de contamination de grande ampleur.

Ces dernières années, une solution de gestion des sites pollués aux solvants chlorés alternative tend à être valorisée : l'atténuation naturelle contrôlée, consistant à favoriser le pouvoir autonettoyant des aquifères, et à s'assurer de l'efficacité de la solution par un suivi à long terme du site. Ce mode de gestion de site peut, dans certaines configurations, constituer une capacité de dépollution plus forte que les solutions activement mises en oeuvre par l'homme.

Les préconisations françaises sur le sujet sont de favoriser l'utilisation de l'atténuation naturelle lorsque la composante destructive de l'atténuation joue un rôle significatif, de limiter son utilisation aux sites pollués ne présentant plus de risque pour la santé humaine, et d'exiger une étude de faisabilité spécifique préalablement à sa mise en oeuvre, prenant en compte l'ensemble des substances identifiées comme étant à risque.

Il apparaît ainsi que l'enjeu principal de la mise en oeuvre de l'atténuation consiste à quantifier son efficacité, et tout particulièrement l'importance de la dégradation, de manière à pouvoir comparer l'atténuation à d'autres modes de réhabilitation. Ceci nécessite tout d'abord de mieux maîtriser les mécanismes en jeu.

Le chapitre suivant présente les principaux mécanismes conditionnant l'atténuation naturelle des éthènes chlorés. Il aborde ensuite les différentes méthodes de quantification.

Chapitre 2

Mécanismes de l'atténuation des éthènes chlorés

Sommaire

2.1 Mécanismes de l'atténuation non-destructive 16
2.1.1 Dilution 16
2.1.2 Volatilisation 17
2.1.3 Sorption 18
2.2 Mécanismes de l'atténuation destructive 22
2.2.1 Variété des réactions de biodégradation et conditions fondamentales nécessaires à la vie des micro-organismes 23
2.2.2 Bases thermodynamiques 23
2.2.3 Dégradation par déchloration réductive 25
2.2.4 Dégradation par oxydations directes aérobie et anaérobie 28
2.2.5 Dégradation par oxydations cométaboliques aérobie et anaérobie . 29
2.2.6 Evolutions possibles d'un panache d'éthènes chlorés 30
2.2.7 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation des éthènes chlorés 34
2.2.8 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation du carbone organique d'origine anthropique facilement oxydable 37
2.2.9 Cinétiques de Michaelis et Menten 37
2.2.10 Conclusion 37
2.3 Quantification de la biodégradation 38
2.3.1 Evaluation du potentiel de biodégradation 39
2.3.2 Quantification locale de la biodégradation 40
2.3.3 Quantification de la biodégradation à l'échelle d'un panache 41
2.4 Conclusion 42

Depuis la mise en évidence de l'impact potentiellement important que pourrait avoir l'atténuation naturelle sur la réhabilitation des sites pollués, de nombreux travaux de recherches ont étudié les mécanismes qui en sont à l'origine (voir l'annexe D, page 263, qui répertorie les différents organismes étudiant les mécanismes de l'atténuation naturelle).

Ces connaissances ont essentiellement été acquises outre-atlantique. Elles ont été synthétisées ces dernières années par de nombreux écrits, tels ceux de [Wiedemeier et al.*, 1998], [Hunter* et al.*, 1998], [NRMRL, 1998] et [Atteia & Franceschi, 2001]. Ces publications sont à la*

base de ce chapitre. Nous ne rapportons ici que les mécanismes jouant un rôle significatif dans l'atténuation des éthènes chlorés à l'échelle d'un site pollué, c'est à dire :

- *la dilution,*
- *la volatilisation,*
- *la sorption par interactions hydrophobes,*
- *et la biodégradation par réactions d'oxydation-réduction.*

Nous distinguerons, dans les paragraphes qui suivent, l'atténuation destructive (induisant une disparition de la masse de polluant), de l'atténuation non-destructive. Pour chaque mécanisme, nous développerons succinctement les méthodes de quantification et conclurons sur leur importance respective dans l'atténuation naturelle des éthènes chlorés.

2.1 Mécanismes de l'atténuation non-destructive

Les mécanismes de l'atténuation non-destructive réduisent les concentrations en favorisant l'étalement des contaminants en aval de la source ou en subtilisant plus ou moins momentanément les contaminants dissous de l'eau souterraine par interactions avec la matrice solide de l'aquifère, avec l'air ou avec d'autres substances dissoutes. Ils comprennent, pour les éthènes chlorés, la dilution, la volatilisation, la sorption par interactions hydrophobes.

2.1.1 Dilution

La dilution rassemble les phénomènes de convection, de diffusion et dispersion dans le milieu poreux qui induisent un étalement des concentrations des polluants dans l'espace.

En premier lieu, elle conditionne donc l'abaissement des concentrations et l'extension spatiale des panaches. La dilution n'est pas toujours une composante favorable en terme de risques sanitaires puisqu'un polluant dispersé peut atteindre des cibles en aval, qui ne seraient pas atteintes dans le cas de la propagation d'un panache avec très peu de dilution.

Les mécanismes de la dilution ont une importance d'autant plus considérable dans l'atténuation d'un panache polluant qu'ils affectent l'atténuation destructive : en effet, ils gouvernent en partie la localisation et la mise en contact des certaines composantes intervenant dans la destruction biochimique des polluants (réactifs ou inhibiteurs par exemple, voir le § 2.2, page 22), et par là même, le lieu voire l'intensité des réactions biochimiques.

Dans le cadre de travaux de modélisation, [Borden *et al.*, 1986] et [Lu *et al.*, 1999] ont pu ainsi montrer, par des études de sensibilité sur les paramètres de la dilution et de l'atténuation destructive, que c'est essentiellement la vitesse de l'eau (résultante de la dilution) qui conditionne les bilans de masse et la forme des panaches.

L'importance de la contribution de la dilution dans l'atténuation d'une pollution mise à part, la bonne connaissance du rôle des écoulements apparaît donc indispensable à une appréciation correcte des autres facteurs de l'atténuation.

2.1.2 Volatilisation

Il s'agit du passage en phase gazeuse des polluants à l'interface eau-air dans les sols, avec dégazage vers l'atmosphère. La volatilisation des éthènes chlorés est fonction :
- des propriétés de volatilité du composé,
- de la concentration du composé et des caractéristiques du milieu de transfert.

Les propriétés de volatilité du composé sont évaluées à partir des paramètres de pression de vapeur (caractéristique du composé pur) et de constante de Henry (caractéristique du composé dissous dans l'eau) et de solubilité (un composé aura d'autant plus tendance à passer en phase gazeuse que sa solubilité est faible).

La pression de vapeur mesure la volatilité d'un produit pur (elle correspond à la pression d'un composé dans la phase gazeuse en équilibre avec la forme liquide pure du composé). Un composé est considéré comme volatil à partir d'une pression de vapeur de 10^{-4} atm ($\approx$ 10 Pa).

La constante de Henry décrit le partitionnement d'un composé dissous dans l'eau avec la phase gazeuse. La concentration dans la phase gazeuse est directement proportionnelle à la concentration dans la phase liquide. La constante de Henry augmente avec la température. Plus la constante de Henry est forte, plus le passage en phase gazeuse est important.

Au regard des propriétés de volatilité présentées dans le tableau 1, page 5, on constate que les éthènes chlorés sont tous des composés volatils. Le chlorure de vinyle est très volatil.

Le dégazage des polluants volatils depuis les nappes est classiquement étudié de manière très ponctuelle dans le cadre de l'évaluation des risques liés aux sites pollués (par le biais de mesures de l'air ambiant au droit de cibles potentiellement exposées ou de gaz du sol) ou dans un objectif de mise en oeuvre de procédés de dépollution (*venting*, *sparging*). En revanche, *le dégazage est peu étudié dans l'objectif de quantifier la déperdition naturelle de polluant à l'échelle d'une contamination (source et panache pollué)*. La complexicité du rythme et de la distribution des émissions de volatils à partir du sol (très tributaire des formations géologiques de recouvrement et des conditions météorologiques), et l'investissement induit pour une quantification des émissions à l'échelle d'un panache expliquent en partie le faible nombre d'études consacrées à ce sujet.

Dans le contexte de l'évaluation des risques, l'INERIS a breveté en 1996 une méthodologie de caractérisation de la zone source d'un site pollué dans l'optique d'améliorer la quantification de la déperdition de volatils depuis le sol, et par là même, la modélisation de la dispersion atmosphérique et de la quantification de l'exposition par voie d'inhalation. Le dispositif de mesure des flux de gaz émis par les sols pollués proposé [1] était initialement conçu pour évaluer des flux de méthane émanant de décharge ou de sites miniers. Il a été récemment appliqué avec succès sur le site expérimental de l'Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (IFARE) à Strasbourg (voir ci-dessous), à une pollution aux solvants chlorés sur une surface d'émission de 144 m^2 [Malherbe *et al.*, 2003] et son champ d'application, actuellement à l'étude, pourrait être étendu aux contaminations de plus grande échelle qui nous intéressent.

Pour ce qui est de la position générale sur l'importance de la déperdition d'éthènes chlorés par volatilisation, divers arguments sont avancés pour considérer que cette perte est négligeable,

[1] Une chambre à recirculation interne munie de capteurs FID et PID (détecteurs par ionisation de flamme et photo-ionisation). Les mesures ponctuelles réalisées sont interpolées par des techniques géostatistiques.

sauf pour le chlorure de vinyle [NRMRL, 1998] : les sols de couverture peu perméables confinent les gaz, la surface de contact entre l'écoulement souterrain et les gaz du sol est faible, les gaz du sol sont peu renouvelés, les vapeurs sont denses. La volatilisation est encore minimisée si le panache est situé en profondeur par rapport à l'interface air/eau.

Parallèlement, l'IFARE et l'Agence de l'eau Rhin-Meuse ont étudié la volatilisation des solvants chlorés dans les milieux souterrains [2] [IFARE & Agence de l'Eau Rhin Meuse, 1997-2001]. Une partie des travaux a été réalisée sur le modèle physique Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols (SCERES). L'injection de TCE en zone non saturée dans le modèle physique a ainsi permis de mettre en évidence des pertes de produit sous forme vapeur de l'ordre de 70 % de la source dans le contexte expérimental [3]. Le Laboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages (LAEGO) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) réalise également ce type d'études expérimentales sur colonnes.

La volatilisation peut donc, dans certains cas, ne pas être négligeable. Malgré son importance éventuelle, elle ne sera pas prise en compte dans nos travaux de modélisation.

2.1.3 Sorption

2.1.3.1 Généralités

Par sorption, sont désignés les mécanismes qui contribuent à la rétention d'un composé dissous sur la phase solide du sol. Il s'agit essentiellement des processus d'adsorption-désorption, d'absorption [4], voire d'échange ionique [5], qui se traduisent souvent par un retard dans la migration des polluants. Nous détaillons ici le mécanisme prépondérant de la sorption des éthènes chlorés, c'est à dire l'adsorption-désorption.

L'adsorption et la désorption sont des processus dynamiques de fixation et relargage dans lesquels les molécules sont continuellement transférées entre une phase liquide et une phase solide. Les mécanismes impliqués dans la fixation rassemblent les différents types de liaisons pouvant exister entre les molécules et la phase solide [6]. Ils dépendent de la surface et de la nature des solides en contact avec l'eau et peuvent s'inverser selon les conditions chimiques du milieu. Les processus de désorption suivent les mêmes mécanismes que l'adsorption dans la mesure où ceux-ci sont réversibles.

Les réactions de sorption se font préférentiellement à la surface des minéraux argileux, de la calcite, de la silice, des oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique. *Le mécanisme principal de sorption, pour les éthènes chlorés, est la sorption sur la matière organique du sol par liaisons hydrophobes.* C'est ce mécanisme que nous développons ci-dessous.

[2] Pour mettre au point des moyens de prévention contre l'impact d'une pollution et des procédés optimaux de décontamination.

[3] 8,9 l de TCE injectés dans 900 m^3, perméabilité du sol de 8 $.10^{-4}$ m/s, zone non saturée de 2 m d'épaisseur, modèle physique de 25 * 12 * 3 m.

[4] Le composé est incorporé à la surface de la structure minérale du sol.

[5] Il s'agit de l'échange d'ions monovalents et d'ions de métaux lourds entre l'eau souterraine et les argiles ou la matière organique du sol.

[6] Dont les principaux sont : les forces de Van der Walls, les liaisons hydrogène, les ponts cationiques et hydriques, les interactions électrostatiques, l'échange de ligand, les liaisons de coordination, les liaisons covalentes, les liaisons par transfert de charge, et les liaisons hydrophobes [Chéry & Mouvet, 2000]. Les énergies mises en jeu dans les liaisons sont plus ou moins fortes et peuvent aboutir à une interaction irréversible.

2.1.3.2 Sorption par interactions hydrophobes

Contrairement à la molécule d'eau, les éthènes chlorés sont peu polaires [7]. Une fois dissous, ils ont tendance à être attirés sur des surfaces moins polaires que l'eau, manifestant un caractère hydrophobe. La matière organique du sol est également caractérisée par de longues chaînes carbonées hydrophobes. La sorption des éthènes chlorés sur les sols est ainsi essentiellement gouvernée par les interactions hydrophobes entre les éthènes chlorés et la matière organique du sol.

On quantifie la matière organique du sol par le *foc*, teneur massique du sol en carbone organique (g/g). A partir d'une certaine valeur de *foc*, les mécanismes d'interactions hydrophobes deviennent prépondérants par rapport à l'adsorption sur les surfaces minérales [Rivett *et al.*, 2001]. Ce seuil en matière organique est la fraction en carbone organique critique foc^*. En dessous du seuil, les molécules organiques sont adsorbées sur les surfaces minérales. Au dessus du seuil, le composé est essentiellement sorbé sur le carbone organique. D'après [Carthy *et al.*, 1981], la valeur de foc^* peut être calculée selon la formulation empirique suivante :

$$foc^* = \frac{Sa}{200 K_{ow}^{0.84}} \tag{2.1}$$

avec Sa la surface spécifique en matière minérale du sol (reliée à la teneur d'argile), en m^2/g ;
K_{ow} le coefficient de partage octanol-eau (mesure du degré d'hydrophobicité).

L'équation 2.1 suggère que les aquifères avec un faible contenu en matière organique vont retenir les composés à fort K_{ow} mais peuvent ne pas retenir ceux à un faible K_{ow}. Le tableau 2 présente un calcul de la foc^* pour les éthènes chlorés, pour diverses surfaces spécifiques.

Composé	K_{ow}	foc^*		
		Sa = 12 m^2/g	Sa = 1 m^2/g	Sa = 0,05 m^2/g
PCE	390	$4{,}0.10^{-4}$	$3{,}3.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-6}$
TCE	240	$6{,}0.10^{-4}$	$5{,}0.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-6}$
DCE	5,0	$1{,}6.10^{-2}$	$1{,}3.10^{-3}$	$6{,}5.10^{-5}$
VC	24	$4{,}2.10^{-3}$	$3{,}5.10^{-4}$	$1{,}7.10^{-5}$

Les valeurs de surface spécifique choisies de 12 m^2/g, 1 m^2/g, et 0,05 m^2/g correspondent aux ordres de grandeurs observés respectivement pour une kaolinite (ou une craie [Wefer-Roehl *et al.*, 2001]), un silt et un sable.

TAB. 2 – *Ordre de grandeur de la foc^* en fonction de la lithologie du sol*

D'après les valeurs représentatives de teneur en carbone organique dans les sédiments citées par [NRMRL, 1998], respectivement de 5.10^{-4} à 1.10^{-3} pour un sable et de 6.10^{-4} à 2.10^{-2} pour un silt, la sorption sur la matière organique sera prépondérante dans le cas de formations alluvionnaires. [Wefer-Roehl *et al.*, 2001] ont étudié la sorption du chloroéthane en milieu crayeux (Sa = 12 à 25 m^2/g, *foc* = 0,2 à 1,3% et K_{ow} = 35) et observent une sorption de nature hydrophobe. Il est plus difficile de trancher pour un aquifère à forte surface spécifique et faible fraction de carbone organique.

Classiquement, au delà de 2% de matière organique (c'est à dire environ 1% de fraction de carbone organique) dans un sol, les interactions autres qu'hydrophobes sont considérées comme

[7] Un composé polaire est un composé chimique dont les molécules présentent des caractéristiques de charge électrique positive à une extrémité et de charge électrique négative à l'autre.

négligeables [Fetter, 1999]. Dans ce cas, la sorption augmente avec le caractère lipophile des composés et la teneur en matière organique du sol, et diminue avec la température [Istok *et al.*, 2001].

2.1.3.3 Quantification de la sorption et données publiées

Les phénomènes de sorption sont quantifiés selon deux approches expérimentales : le suivi de la migration de polluants par essais de percolation en colonne ou de contamination *in situ* couplés à un traçage [8], et l'observation du partage des concentrations en polluant entre le sol et l'eau par essais *batch*.

Pour les concentrations typiquement retrouvées dans les aquifères et dans le cas d'une sorption par interactions hydrophobes prédominante, la réaction de sorption des éthènes chlorés est la plupart du temps rapportée comme étant à l'équilibre, selon un isotherme linéaire [Matthess, 1989], [Barberis, 1990], [Mouvet *et al.*, 1993]. Dans des conditions bien particulières, telles que de fortes vitesses d'écoulement souterrain ou en présence de phénomènes diffusifs limitant les transferts entre les phases dissoutes et sorbées [Bourg *et al.*, 1993], la sorption peut être non instantanée (dite cinétique).

Classiquement, la quantification de la sorption (phénomènes cinétiques compris) est traduite sous forme de coefficient de retard, spécifique aux réactions à l'équilibre, du fait de son caractère "parlant" (ce coefficient correspond au rapport entre la vitesse apparente de circulation de l'eau dans le milieu poreux et celle du soluté retardé), d'écriture :

$$R = 1 + \frac{Kd.B_d}{\theta}$$

avec Kd le coefficient de partionnement sol/eau (m^3/kg) ;
B_d la masse volumique de milieu poreux sec (kg/m^3) ;
θ contenu en eau ou porosité du milieu saturé.

Le tableau 3 répertorie des valeurs de retard publiées dans la littérature pour les éthènes chlorés d'intérêt.

Référence	foc	R_{PCE}	R_{TCE}	$R_{Cis1,2DCE}$	R_{CV}
[Barberis, 1990] et [Mouvet *et al.*, 1993] *Batch* (θ = 0,2 à 0,3)	<0,2%	<5	<5		
[Bourg *et al.*, 1993] Essai colonne aérobie	< 0,25%	< 5	<3		
[Rivett *et al.*, 2001] *Batch* et essai de contamination aérobie	0,021%	1,3	1,1		
[Clement *et al.*, 2000]		1,3	1,2	1,1	
[Roberts *et al.*, 1990] Essai de contamination	0,11%		5 à 8	3 à 5	1,6 à 2
[Bourg *et al.*, 1993] Synthèse de retards sur des aquifères sableux, essais de contamination et colonnes	0,007 à 0,8%	1,2-5,9			
[Bourg *et al.*, 1993] Synthèse de retards sur des aquifères sableux, essais de contamination et colonnes	0,007 à 0,85%		1,1-11,4		

TAB. 3 – *Facteurs de retard publiés pour les éthènes chlorés étudiés*

[8] Les méthodes d'interprétation des courbes de restitution de ce type d'essais sont abordées en détail par [MacQuarrie *et al.*, 1990],[Rivett *et al.*, 2001], [Rügge *et al.*, 1999], [Roberts *et al.*, 1990].

On peut constater que les valeurs publiées ne permettent pas d'établir une corrélation flagrante entre la fraction de carbone organique et la sorption mesurées. La principale explication est que toute la matière organique n'est pas forcément accessible pour la sorption. On peut tout de même observer que *pour des foc inférieures à 0,1%, les éthènes chlorés sont très peu sorbés, et qu'au delà de cette valeur, des coefficients de retard de 5 à 10 peuvent être observés pour le TCE ou le PCE.*

D'une manière générale, l'importance de la sorption est en cohérence avec l'hydrophobicité des éthènes (voir tableau 1, page 5) qui laisse présager de l'affinité relative des éthènes chlorés pour la sorption (et donc du retard) suivante :

$$R_{PCE} > R_{TCE} > R_{cisDCE} \approx R_{CV}$$

La quantification expérimentale de la sorption présente certaines limitations :

- en quantifiant la sorption à la fois par essais *batch* et essais de percolation, [Bourg *et al.*, 1993] ont pu montrer que les essais *batch* surestimaient la sorption. Ceci semble lié au fait que ces essais sont réalisés sur un sol tamisé et destructuré qui présente une surface disponible pour les interactions hydrophobes plus grande que le sol naturel.
- Le fait que le composé d'intérêt se trouve au sein d'un mélange de polluants ou en phase pure a un effet sur sa sorption : il a en effet été montré que la sorption d'un produit pris individuellement dans un mélange pouvait être augmentée en présence d'autres composés organiques dans le cas d'une faible *foc* [Bourg *et al.*, 1993] ou diminuée [Fetter, 1999] par rapport à la sorption du produit pur. L'effet est très spécifique aux conditions locales et difficilement accessible.

Par contre, il n'a pas été mis en évidence de compétition significative entre les éthènes chlorés pour la sorption lors des expérimentations réalisées sur des mélanges d'éthènes chlorés [Barberis, 1990], [Bourg *et al.*, 1993] et [Mouvet *et al.*, 1993].

2.1.3.4 Estimation possible de la sorption

Quand on ne dispose pas de mesures locales de retard ou de partitionnement sol/eau d'un composé, il est possible d'estimer la sorption à partir :

- des taux de matière organique mesurés sur site,
- des paramètres de solubilité ou d'hydrophobicité propres au composé étudié et de relations empiriques publiées dans la littérature.

Cette méthode est fréquemment utilisée dans le cadre de la réhabilitation de sites pollués, pour estimer la sorption, ou pour déterminer l'existence de polluant en phase huile dans un sol [OERR US-EPA, 1992].

Le calcul est basé sur les hypothèses d'une sorption à l'équilibre et d'interactions hydrophobes prédominantes. Le partitionnement sol/eau (Kd) d'un composé est estimé à partir de la fraction en carbone organique dans le sol et du coefficient de distribution soluté/carbone organique du sol (Koc).

$$Kd = Koc * foc$$

Le coefficient *Koc* peut être calculé sur la base de la solubilité ou du coefficient octanol-eau (*Kow*) [9], et des formulations empiriques publiées dans la littérature. [Fetter, 1999] récapitule les principales relations empiriques liant *Koc* avec la solubilité ou le *Kow*, pour des composés organiques. [Barberis, 1990] et [Mouvet *et al.*, 1993] ont spécifiquement étudié la sorption des PCE et TCE. Leurs résultats sont formulés sous forme d'une relation *Kd(foc)*. Le tableau 4 récapitule les formulations les mieux adaptées aux éthènes chlorés.

Commentaire	**Formulation**
Schwarzenbach et Westall (*foc* comprise entre 0,04 et 5,8%, formulation basée sur 13 composés organiques neutres et une série de solides naturels)	$log_{10}Koc = 0,72log_{10}Kow + 0,49$
Kooper (combinaison des relations trouvées dans la littérature entre le Koc et le Kow pour 127 composés organiques neutres)	$log_{10}Koc = 0,989log_{10}Kow - 0,346$
[Barberis, 1990] et [Mouvet *et al.*, 1993] (9 sorbants étudiés, *foc* comprise entre 0,13 et 1,2%, concentrations en TCE et PCE injectées de 1 à 1000 $\mu g/l$)	TCE :$Kd = 147foc - 0,1$ PCE : $Kd = 390foc - 0,25$

Ces formulations empiriques sont établies à partir d'essais *batch* qui permettent, à partir de la mesure, à l'équilibre, du rapport $\frac{concentration\ de\ composé\ sorbé,\ en\ \mu g/kg}{concentration\ de\ composé\ en\ milieu\ aqueux,\ en\ \mu g/l}$, d'estimer les coefficients de partage sol/eau en l/kg pour des valeurs de foc données.

TAB. 4 – *Principales formulations publiées du partitionnement soluté/carbone organique*

La qualité de l'estimation de la sorption est tributaire de la bonne adéquation des paramètres (parfois mal connus) et de la formulation empirique utilisés avec les conditions locales. C'est la raison pour laquelle *malgré ses limites, l'approche expérimentale constitue donc l'approche la plus satisfaisante pour quantifier la sorption, car elle est spécifique aux conditions locales d'un site.*

2.2 Mécanismes de l'atténuation destructive

Comme nous l'avons expliqué en § 1.5, page 10, c'est essentiellement la composante destructive de l'atténuation naturelle qui va justifier la mise en oeuvre ou non de l'atténuation naturelle sur un site pollué. L'atténuation naturelle destructive peut être de deux types :

abiotique : les trois principaux processus de dégradation abiotique sont la photolyse (oxydation sous l'action de la lumière), les réactions d'oxydo-réduction abiotiques et l'hydrolyse ;

biotique, ou biodégradation : il s'agit essentiellement des réactions d'oxydo-réduction d'origine microbienne.

Pour les éthènes chlorés, les réactions abiotiques ont un rôle peu significatif (ces réactions ont rendement trop faible pour ces composés [10]). *Le principal mode de dégradation des éthènes chlorés est la dégradation catalysée biologiquement.*

[9] L'intervalle des valeurs de Kow ou de solubilités publiées pour un même composé (pour une température donnée) montre toutefois les limites de l'approche.

[10] Ce n'est pas le cas pour tous les solvants chlorés : l'hydrolyse et l'élimination peuvent avoir un rendement significatif pour les alcanes chlorés. Il est d'ailleurs à noter que la dégradation abiotique du trichloroéthane par élimination produit du 1,1 DCE, qui conduit au CV par déchloration réductive. Le tétrachloroéthane peut également conduire au TCE et au DCE, mais le produit est peu utilisé.

Nous nous intéressons donc ici exclusivement aux processus destructifs biotiques restreints aux réactions d'oxydo-réduction. Dans un premier temps, la terminologie propre à la réaction d'oxydo-réduction sera rappelée. Nous décrirons ensuite le principe de chacune des réactions de dégradation spécifiques aux éthènes chlorés.

2.2.1 Variété des réactions de biodégradation et conditions fondamentales nécessaires à la vie des micro-organismes

La biodégradation des éthènes chlorés est associée à différentes réactions d'oxydo-réduction, en relation avec la variété des capacités métaboliques du monde microbien. Il peut s'agir de réactions d'oxydations aérobie et anaérobie, de fermentation, de déchloration réductive et de co-métabolisme (le cométabolisme correspond à une réaction catalysée fortuitement par un micro-organisme qui grandit sur un autre substrat, appelé substrat primaire, et qui ne retire aucune énergie de la réaction en question).

Pour que la biodégradation soit possible, certaines conditions environnementales sont nécessaires : les conditions de température, de pH, d'écoulement souterrain (les vitesses doivent être assez lentes pour permettre aux micro-organismes de ponctionner les substrats dissous dans l'eau) et de disponibilité en nutrients doivent être compatibles avec la vie bactérienne.

2.2.2 Bases thermodynamiques

Les réactions d'oxydation et de réduction correspondent respectivement à une perte et à un gain d'électrons. Comme les électrons libres n'existent pas en solution, chaque électron perdu par une espèce en solution doit immédiatement être accepté par une autre espèce. Les processus d'oxydation et de réduction marchent donc par paires :

$$\begin{array}{c} Ox_1 + n_1 e^- \leftrightarrow Red_1 \\ Red_2 \leftrightarrow Ox_2 + n_2 e^- \\ \hline n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \leftrightarrow n_2 Red_1 + n_1 Ox_2 \end{array}$$

Les donneurs d'électrons, ou substrat, peuvent être :
- des composés organiques (comme la matière organique naturelle du sol, des polluants tels que des sucres, des acides gras ou des hydrocarbures), on parle dans ce cas de métabolisme organotrophe respiratoire,
- ou des composés minéraux (comme Mn^{2+}, Fe^{2+}, NH_4^+, HS^-, CH_4 ou H_2), on parle dans ce cas de métabolisme chemolithotrophe.

Les accepteurs d'électrons sont l'oxygène, les nitrates (NO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}) , le manganèse et le fer solides (Mn^{4+}, Fe^{3+}) et le carbone organique dissous dans l'eau. Les solvants chlorés très halogénés sont également des accepteurs d'électrons.

En fonction des accepteurs d'électrons, les réactions d'oxydo-réduction ont un rendement énergétique variable ; l'accepteur d'électrons qui procure le gain d'énergie le plus important est utilisé prioritairement par les micro-organismes. Tant que cet accepteur est présent dans le milieu, les populations microbiennes qui utilisent des accepteurs d'électrons moins énergétiques s'expriment peu. A titre d'illustration, l'oxygène dissous est l'accepteur d'électrons le plus favorable thermodynamiquement. La dénitrification (utilisation des nitrates comme accepteurs d'électrons), par exemple, ne pourra pas avoir lieu tant que l'oxygène dissous est présent en

concentration significative dans le milieu.

L'occurence d'une réaction d'oxydo-réduction dépend de considérations thermodynamiques dont les variables de base sont présentées dans l'encart ci-dessous.

Quatre variables sont associées à la compréhension des équilibres chimiques et des réactions redox : l'énergie libre de Gibbs, la constante d'équilibre, l'activité électronique et le potentiel redox ([Christensen *et al.*, 2000], [Kehew, 2001]).

Le changement d'énergie libre de Gibbs pour une réaction à réactifs et produits à leur état standard s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = n_p \Delta_f G^0_{produits} - n_r \Delta_f G^0_{réactifs}$$

avec $\Delta_f G^0$ l'énergie libre de formation du composé à l'état standard, -expérimentale- (J.Mol^{-1}),
$n_{p,r}$ les quantités molaires des composés.

Le changement d'énergie libre de Gibbs d'une réaction permet de juger de l'équilibre d'une réaction : thermodynamiquement, le système est à l'équilibre pour $\Delta_r G = 0$, qui correspond au niveau d'énergie le plus bas. Si $\Delta_r G < 0$ la réaction est déplacée vers la droite et si $\Delta_r G > 0$ la réaction se produit vers la gauche.
Si tous les réactifs et les produits ne sont pas à leur état standard, c'est la constante d'équilibre de la réaction qui permet de déterminer comment la réaction va évoluer.

La constante d'équilibre K d'une réaction (voir tableau 8, page 52), basée sur la loi d'action de masse, peut être exprimée en fonction de l'énergie libre de Gibbs :

$$log_{10} K = \frac{-\Delta_r G^0}{2,303RT}$$

avec $\Delta_r G^0$ le changement d'énergie de Gibbs pour une réaction à réactifs et produits à leur état standard,
R la constante des gaz (8,314 J.K^{-1}.Mol^{-1}),
T la température en K,
2,303 est le facteur de conversion entre les log de base 10 et de base e.

L'activité électronique de la réaction écrite à partir de la loi d'action de masse pour la réaction $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ de la manière suivante :

$$p\epsilon = -log_{10}\left(\{e^-\}\right) = \frac{1}{n} log_{10} K + \frac{1}{n} log_{10} \frac{Ox}{Red}$$

avec $\{i\}$ l'activité du composé i,
$\{e^-\}$ l'activité électronique,
n le nombre d'électrons échangés,
K la constante de la réaction.

La relation est identique si on écrit la loi d'action de masse pour la réaction du couple Ox/Red avec l'hydrogène.

La relation entre le changement d'énergie libre de Gibbs et le potentiel électrochimique

$$\Delta_r G = -nFE_H$$

avec $\Delta_r G$ le changement d'énergie de Gibbs de la réaction,
Eh le potentiel électrochimique de la réaction relativement à l'électrode Hydrogène Standard (l'ESH est associée à la réaction $\frac{1}{2}H_2(g) \leftrightarrow H^+ + e^-$).

Eh et $p\epsilon$ désignent la même chose. Le potentiel est proportionnel au gain d'énergie associé à la réaction et diminue parallèlement à la consommation des accepteurs d'électrons.

Théoriquement, si un couple redox Ox/Red donné est à l'équilibre dans une solution, le calcul du Eh associé aux concentrations Ox et Red du couple devrait correspondre au potentiel électrique mesuré pour la solution contenant ces mêmes concentrations Ox et Red. En pratique, les eaux naturelles ne sont pas à l'équilibre chimique, donc la mesure du potentiel redox ne représente qu'un intérêt limité.

Le potentiel $p\epsilon$ mesure la tendance d'une solution à donner ou accepter des électrons (par analogie avec le pH et l'activité protonique) et permet de déterminer le sens des réactions. Si le $p\epsilon$ est bas, la solution tend à donner des électrons (la solution est réductrice), si le $p\epsilon$ est haut, la solution tend à accepter des électrons (la solution est oxydante). *D'un point de vue thermodynamique, une réaction de réduction peut être combinée à n'importe quelle réaction d'oxydation si l'activité électronique standard de la demi-réaction de réduction ($p\epsilon^0$) est plus forte que celle de la demi-réaction d'oxydation.* La figure 1, page 25, présente les principales

demi-réactions de réduction et d'oxydation observées au droit d'un panache contaminé et leur activité électronique standard.

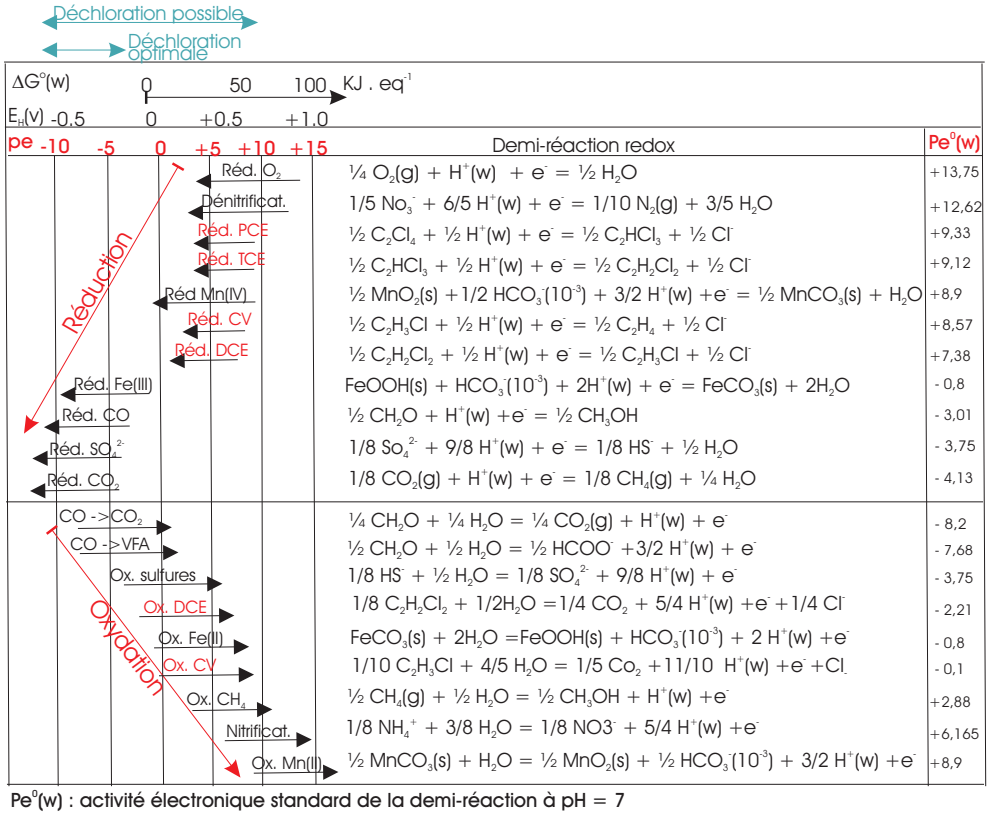


FIG. 1 – *Réactions d'oxydation et de réduction représentatives d'un panache et activité électronique standard associée, d'après [Christensen* et al.*, 2000] et [Wiedemeier* et al.*, 1998]*

La figure 1 permet donc d'identifier deux groupes de réactions possibles :
- l'oxydation des éthènes peu oxydés (mono et dichlorés) en CO_2,
- la réduction des éthènes plus fortement chlorés (trop oxydés pour constituer un substrat de croissance pour les micro-organismes) qui se traduit par une déchloration.

Une troisième voie de dégradation des éthènes chlorés existe, le cométabolisme (appelé aussi réaction indirecte). Les principaux groupes de réactions sont décrits dans le paragraphe suivant.

2.2.3 Dégradation par déchloration réductive

C'est la principale réaction conduisant à une dégradation significative des PCE et TCE. Elle est également observée pour les produits de déchloration DCE et CV [11].

[11] Ainsi que pour le TCA et les hexa, penta, tétra et trichlorobenzène.

La déchloration réductive est une réaction d'oxydo-réduction qui se produit uniquement en milieu anaérobie, dans laquelle l'accepteur d'électrons est le composé chloré et le donneur est un substrat organique réduit quelconque [a] : en quelque sorte, les micro-organismes "respirent" le solvant chloré lors de l'oxydation de leur substrat (raison pour laquelle la réaction est également appelée "halorespiration").

$$Substrat_{qq} + OHV \quad \overset{redox}{\longrightarrow} \quad sous\ produits\ chlorés + CO_2 + H^+ + Cl^-$$

La réaction est une déchloration par hydrogénolyse : elle consiste en la perte d'un atome de chlore, substitué par un hydrogène et génère un sous-produit chloré. Par exemple, l'oxydation de l'hydrogène, couplée à la déchloration réductive du TCE (C_2HCl_3) génère du DCE ($C_2H_2Cl_2$) et s'écrit comme suit.

$$\begin{array}{c} H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \\ \underline{C_2HCl_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_2Cl_2 + Cl^-} \\ C_2HCl_3 \rightarrow C_2H_2Cl_2 + H^+ + Cl^- \end{array}$$

[a] En réalité, la déchloration a un donneur d'électrons prédominant : l'hydrogène. Par contre, cet hydrogène est le produit de la fermentation de composés organiques divers pouvant être présents sur un site pollué : cela peut être des molécules à faible poids moléculaire comme le lactate, l'acétate, le glucose, le méthanol, des hydrocarbures d'origine pétrolière, des acides gras issus de la dégradation du fuel, de la matière organique naturelle.

La réaction de déchloration apparaît comme bénéfique dans le cadre de la pollution d'un site, du fait de la destruction de polluant. Ceci doit être nuancé puisqu'elle génère des sous-produits chlorés qui sont parfois plus toxiques et volatils que leur père (exemple du CV).

Trois types de déchloration existent :

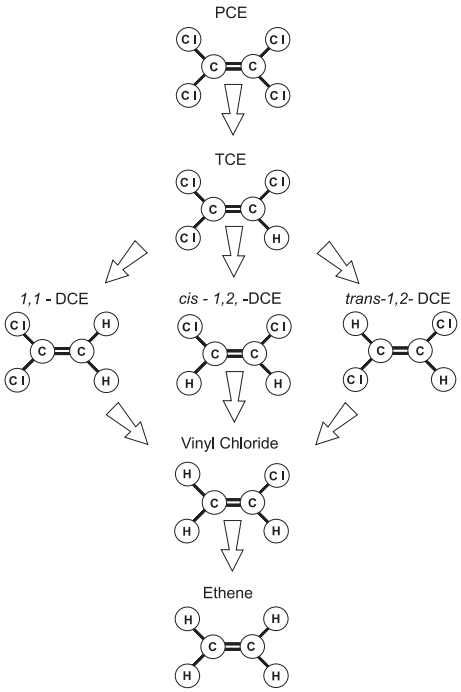
1. la déchloration directe catalysée par des bactéries déchloratrices,
2. la déchloration cométabolique (réaction fortuite induite par des micro-organismes méthanogènes, acétogènes ou sulfato-réducteurs qui n'en retirent aucune source d'énergie [Gosset & Zinder, 1997]),
3. la déchloration abiotique [Lendvay *et al.*, 1998].

Seule la déchloration directe a un rendement important.

Selon les principes thermodynamiques, la réaction de déchloration réductive peut avoir lieu à partir de conditions ferro-réductrices jusqu'à méthanogènes [Wiedemeier *et al.*, 1998], [Atteia & Franceschi, 2001]. La réaction a ainsi été observée en conditions relativement oxydantes, nécessitant uniquement l'absence d'oxygène et de nitrates, par [Sharma & McCarty, 1996], mais les rendements les plus significatifs sont observés en conditions sulfato-réductrices et méthanogènes. Ceci est lié au fait que les donneurs d'électrons utilisés par les micro-organismes déchlorateurs sont essentiellement des produits de fermentation (tels que les acétate, formate, pyruvate et hydrogène, l'hydrogène dissous étant le plus favorable énergétiquement). Ainsi, plus l'environnement redox est réduit, plus les teneurs en H_2 dissous sont élevées et plus les rendements de la déchloration réductive sont importants [12].

[12] On parle, à ce sujet, de transfert d'hydrogène inter-espèce [Kindred & Celia, 1989]. Les bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes sont également tributaires de ce transfert.

La dégradation complète du PCE ou du TCE nécessite le remplacement séquentiel de chaque atome de chlore, avec conversion progressive du PCE en TCE, du TCE en DCE, du DCE en CV et finalement du CV en éthène [Vogel & McCarty, 1985]. La chaîne de déchloration des éthènes chlorés est illustrée figure 2.



La déchloration du TCE génère trois isomères de DCE, mais le cis 1,2 DCE est l'isomère majoritaire (presque 100% [Wiedemeier *et al.*, 1998]). [Wiedemeier *et al.*, 1998] rapportent que le DCE manufacturé est un mélange d'isomères typiquement composé de 10 à 20% de cis 1,2 DCE. Pour [INERIS, 2003], le 1,2 DCE commercial est un mélange des deux isomères cis et trans, avec une prédominance de l'isomère cis, mais l'isomère trans est plus largement utilisé dans l'industrie que le cis et que le mélange des deux.
Ainsi, le cis 1,2 DCE est donc un bon indicateur de l'existence de la biodégradation des PCE et TCE, si l'on néglige sa production par dégradation du tétrachloroéthane (produit peu utilisé).

FIG. 2 – *Chaîne de déchloration réductive des éthènes chlorés, d'après [NRMRL, 1998]*

La chaîne de déchloration observée sur le terrain sera plus ou moins complète selon l'état de réduction du milieu. De plus, les sous-produits chlorés de la réaction ne sont généralement pas déhalogénés au rythme auquel ils sont produits et ont tendance à s'accumuler. Deux cas de figure se présentent selon l'état de réduction du milieu [Wiedemeier *et al.*, 1998] :

les conditions sont ferro-réductrices : la déchloration est incomplète et s'arrête au cis 1,2 DCE. Le cis 1,2 DCE est dégradé plus lentement qu'il n'est produit et va donc s'accumuler dans le panache réduit,

les conditions sont sulfato-réductrices ou méthanogéniques : la déchloration peut être complète et produire du CV et de l'éthène. Dans ce cas, CV et cis 1,2 DCE s'accumulent dans le panache réduit. Cette configuration est plus problématique du fait des propriétés de volatilité et de cancérogenèse du CV.

Deux facteurs limitent les réactions de déchloration réductives :
- *l'environnement redox,*
- *et la présence de donneur d'électrons nécessaires à la réaction de déchloration.*

L'effet limitant majeur est l'environnement redox, puisqu'il conditionne en premier lieu l'existence de la déchloration. Il doit être :
- soit naturellement anaérobie (ce qui n'est pas le cas général),
- soit naturellement aérobie, mais progressivement réduit de par la présence d'une source de pollution mixte, caractérisée par une quantité de substrat organique suffisante et suffisamment oxydable pour permettre la réduction du milieu jusqu'à un état redox compatible avec la déchloration. Ce cas de pollution mixte est observable, par exemple, dans le cas d'un déversement de solvants usagés, dans lesquels d'autres composés organiques sont solvatés.

L'autre effet limitant est la disponibilité du substrat principal, l'hydrogène dissous, pour la réaction d'oxydation : plus la concentration en H_2 disponible pour les déchlorateurs est forte plus l'intensité de la déchloration réductive l'est. Or, H_2 est un donneur d'électrons à forte énergie qui peut être consommé par une grande variété de réactions. Il existe, en particulier, *une compétition pour le H_2 produit entre la déchloration et la production de méthane. Cependant, il est difficile d'évaluer quel est le processus prépondérant.* Ainsi, des études fondées sur les constantes de demi-saturation de Monod respectives aux différentes espèces bactériennes et les taux de croissance bactérienne tendent à montrer que les déchlorateurs prédominent. Au contraire, un suivi en réacteur de la dégradation du PCE a montré que 95% de l'hydrogène produit par fermentation était utilisé pour la production de méthane et 5% pour la déchloration [Wiedemeier *et al.*, 1998].

En conclusion, il a été constaté que les concentrations en substrat organique devaient être de l'ordre de 25 à 100 fois plus fortes que les teneurs en solvants chlorés pour que la déchloration complète d'un panache de solvants chlorés soit possible [Wiedemeier *et al.*, 1998].

2.2.4 Dégradation par oxydations directes aérobie et anaérobie

Les PCE et TCE sont peu dégradés par oxydation, en revanche, les cis 1,2 DCE et CV, sous-produits de la déchloration des PCE et TCE, peuvent être oxydés directement en CO_2 en milieux aérobie ou anaérobie. L'oxydation joue donc un rôle primordial dans la dégradation complète des TCE et PCE. Lors de cette réaction, l'éthène chloré correspond au substrat de croissance (donneur d'électrons) des bactéries. Les électrons générés par l'oxydation sont transmis à un accepteur d'électrons comme l'oxygène dans le cas de l'oxydation aérobie.

$$Substrat_{OHV} + O_2 \xrightarrow{redox} CO_2 + H_2O + Cl^-$$

L'éthène chloré (cis 1,2 DCE et CV) est donc ici le réducteur, à l'inverse de la réaction de déchloration où il était l'oxydant. *L'oxydation ne génère pas de sous-produit chloré, contrairement à la déchloration réductive.* Le taux de biotransformation est plus rapide quand la molécule est moins halogénée et quand les halogènes sont plus distribués sur la molécule [Semprini *et al.*, 1990]. La dégradation par oxydation aérobie du CV est plus rapide que par déchloration réductive.

L'oxydation des CV et cis 1,2 DCE est également observée en milieu anaérobie, en conditions méthanogéniques et sulfato-réductrices [Wiedemeier *et al.*, 1998], et en conditions ferro-réductrices pour le CV [OSWER, 2000]. Les cinétiques des réactions sont reportées comme étant

beaucoup plus lentes qu'en milieu aérobie. [Atteia & Franceschi, 2001] soulignent que l'oxydation des CV et DCE n'a pas été montrée en conditions nitratoréductrices et il n'a pas été trouvé de publications postérieures où l'observation de ces réactions serait mentionnée.

$$Substrat_{OHV} + \left(NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}, CO_2\right) \xrightarrow{redox} CO_2 + H_2O + Cl^-$$

L'oxydation dégrade également, selon le même mode, la matière organique naturelle et le carbone organique dissous d'origine anthropique (autre que les éthènes chlorés) facilement oxydable (on entend par ces termes, oxydable dans des conditions naturelles). Cette dégradation est primordiale dans la mesure où elle peut contribuer à l'installation d'un milieu réducteur favorable à la déchloration des éthènes chlorés (voir § 2.2.3, page 25).

Finalement, les réactions d'oxydation chemolithotrophes (ces réactions sont aussi appelées "réactions secondaires" [Hunter *et al.*, 1998]) peuvent, dans une moindre mesure, affecter la dégradation des éthènes chlorés en zone de transition anaérobie/aérobie d'un panache : la réoxydation d'espèces minérales réduites plus réactives que les composés organiques (notamment H_2 ou H_2S) consomme des oxydants au dépens de l'oxydation des éthènes faiblement chlorés. En revanche, les réactions secondaires contribuent à prolonger l'anoxie du milieu, ce qui peut favoriser la déchloration réductive.

Le principal facteur limitant de la biodégradation par oxydation est l'oxygène (voire les nitrates), dont la présence conditionne une dégradation rapide. L'alimentation d'un panache en oxygène est fonction de l'apport amont d'eau souterraine aérobie et de l'infiltration d'eau superficielle ou de pluie. L'extension de la zone de mélange des réactifs est gouvernée par les propriétés hydrodynamiques de l'aquifère comme la dispersion, et augmentée par la sorption d'une partie des réactifs [Borden & Bedient, 1986], [Borden *et al.*, 1986], [Kemblowski *et al.*, 1997]. L'oxydation anaérobie n'est pas limitée par la disponibilité en accepteur d'électrons (puisque l'accepteur final, le carbone organique dissous, est un produit de la dégradation et ne sera pas déprimé) mais par la vitesse des réactions. Malgré la lenteur des réactions, la dégradation anaérobie n'est pas négligeable, du fait de l'abondance des accepteurs d'électrons anaérobies par rapport à l'oxygène et de la durée de vie d'un panache.

Ainsi, la capacité de biodégradation, pour d'autres polluants, a été calculée sur des sites de l'*Air Force Center for Environmental Excellence's* (AFCEE) : il a été conclu que l'oxygène était associé à 1 à 17% de la capacité de biodégradation totale. Les bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes étant responsables de 61 à 94% de la capacité de biodégradation totale [Newell *et al.*, 1995].
Sur un autre site, l'oxydation aérobie ne représenterait que 30% de la biodégradation effective au sein du panache de BTEX du site Hill AFB (Utah) [Lu *et al.*, 1999].
[Essaid *et al.*, 1995] rapportent également que 60% de la dégradation du carbone organique observée sur le site de Bemidji (Minnesota) est anaérobie.

2.2.5 Dégradation par oxydations cométaboliques aérobie et anaérobie

Les phénomènes d'oxydation cométabolique peuvent toucher des composés *a priori* réfractaires à l'oxydation, comme le TCE, ou des composés dégradés par oxydation directe comme le CV et le cis 1,2 DCE. Ce cométabolisme est d'autant plus important que les composés chlorés sont peu halogénés [Semprini *et al.*, 1990]. Les substrats organiques pouvant être à l'origine de l'oxydation cométabolique sont divers (méthane, éthane, éthène, propane, butane, ammoniaque, hydrocarbures aromatiques comme le toluène ou le phénol). La réaction conduit à des époxides

souvent instables qui sont rapidement dégradés en alcools et en acides gras, eux-mêmes facilement dégradables.

De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de valoriser le phénomène à des fins de dépollution [Semprini *et al.*, 1990], [Lanzarone & McCarty, 1990] et [McCarty *et al.*, 1998]. Il s'avère que, pour que le cométabolisme ait lieu, des teneurs à la fois très fortes en substrat primaire et faibles en composé chloré sont nécessaires [13]. A ces contraintes, s'ajoute la limitation liée à la disponibilité en accepteur d'électrons (identique à celle observée pour l'oxydation directe).

Le cométabolisme n'atteint donc pas des rendements significatifs. Sa valorisation se limite à la dégradation de faibles concentrations de TCE.

2.2.6 Evolutions possibles d'un panache d'éthènes chlorés

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions de dégradation rapides relatives aux différents éthènes sont assez antagonistes, puisque la déchloration réductive des PCE et TCE se produit uniquement en l'absence d'oxygène et de nitrate, contrairement à l'oxydation des sous produits cis 1,2 DCE et CV. Ce paragraphe présente dans quels cas les deux types de dégradation se complètent ou non.

La dégradation des PCE et TCE nécessite un environnement redox anaérobie. Si une source de TCE ou de PCE pur est déversée dans un aquifère aérobie, elle ne sera pas dégradée puisque l'environnement redox n'est pas favorable. Cet environnement n'évoluera pas vers un état plus réduit puisque la source n'émet pas de composé organique suffisamment oxydable pour engendrer la consommation d'oxydants lors de sa dégradation. Ce type de configuration n'est donc pas compatible avec une solution d'atténuation naturelle, si l'on part du principe que la composante destructive de l'atténuation doit être significative. Cette configuration de site pollué correspond au **Type 3** de la classification des panaches de solvants chlorés proposée par [NRMRL, 1998], basée sur les distributions en substrats et en accepteurs d'électrons.

L'étude de l'atténuation des éthènes chlorés est ainsi restreinte aux deux autres types de panaches de la classification proposée par [NRMRL, 1998] :

Le type 1 : les panaches de PCE et TCE sont présents dans un milieu à l'état aérobie, mais qui est susceptible d'évoluer vers un état plus réduit du fait de la présence d'une source polluante mixte, caractérisée par un apport en composés organiques suffisamment important et oxydable pour consommer les accepteurs d'électrons présents dans le milieu et le rendre réducteur,

Le type 2 : les panaches de PCE et TCE sont présents dans un milieu naturellement anaérobie (l'aquifère est riche en matière organique naturelle, comme les milieux tourbeux, ou des sédiments côtiers).

Dans le type 1, l'état réduit concerne seulement une partie du panache polluant. Pour le type 2, il est de grande extension (à l'échelle de la formation aquifère riche en matière organique). *Nous*

[13] Lorsque les concentrations sont trop fortes, des effets d'inhibition compétitive et de toxicité inactivent la réaction d'oxydation du substrat primaire et donc le cométabolisme [El-Farhan *et al.*, 2000].

nous limitons à la description du cas le plus courant, c'est à dire du panache en partie réduit. L'aquifère anaérobie présente les mêmes caractéristiques, à plus grande échelle.

2.2.6.1 Caractéristiques chimiques d'un panache à l'état réduit

L'environnement redox réduit a été observé au droit de systèmes variés comme les décharges d'ordures ménagères, les plaines rizicoles, et les sites industriels pollués. *A l'échelle d'un panache, il se traduit par l'existence d'une zonation concentrique d'états redox successifs, cohérents avec la consommation séquentielle des accepteurs d'électrons par oxydation. La zonation est limitée d'une part, par l'état le plus réduit au droit de la source de carbone organique et d'autre part, par l'état redox caractéristique du bruit de fond de l'aquifère en périphérie* [Lyngkilde & Christensen, 1992b]. La stratification des zones redox est à la fois horizontale et verticale, notamment du fait de la recharge par l'eau météorique [Lendvay *et al.*, 1998]. La figure 3 présente la zonation redox observée au droit d'un panache réduit, en relation avec les différentes réactions d'oxydation des composés organiques.

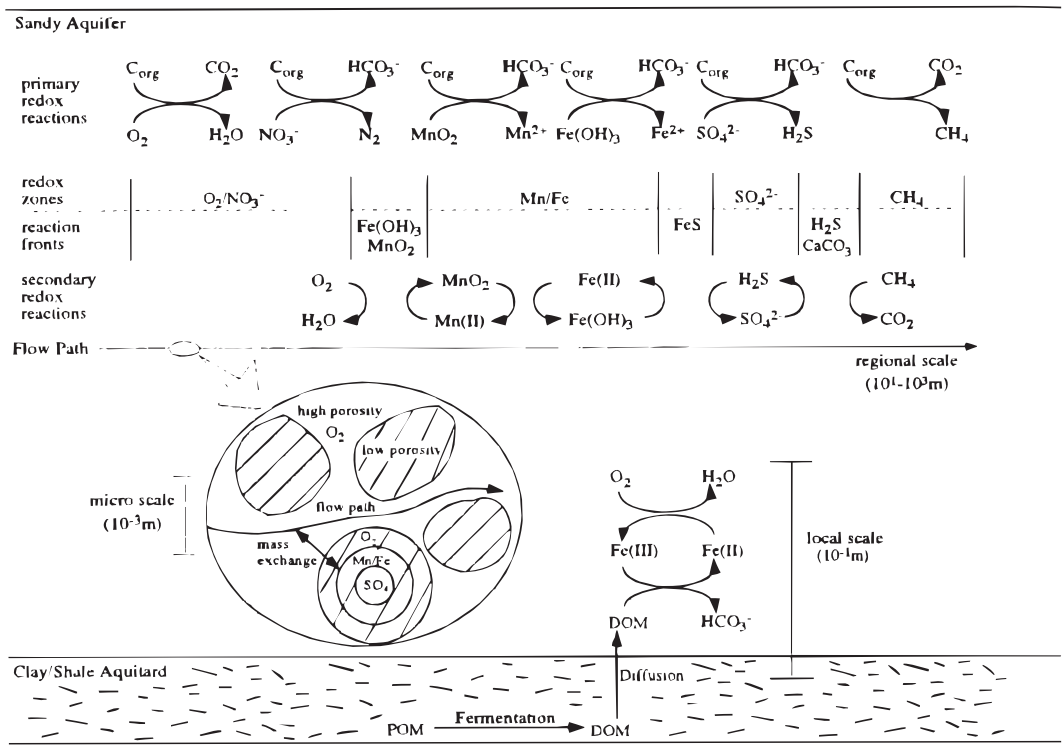


FIG. 3 – *Zonation des réactions redox au sein d'un aquifère, d'après [Hunter* et al.*, 1998]*

Le rôle de la matrice solide de l'aquifère est à souligner : la réduction du milieu peut être tamponnée si la matrice solide de l'aquifère contient de fortes teneurs en oxydes et hydroxydes de fer biodisponibles (le manganèse a un rôle plus mineur), qui constituent des accepteurs d'électrons potentiels. Il a ainsi été constaté, du fait de l'oxydation de la matière organique, que de fortes teneurs en fer passaient à l'état réduit dissous au droit de la pollution et reprécipitaient en aval au contact avec des zones plus oxydantes. C'est un exemple de contrôle des processus inorganiques par la microfaune du sol [Hunter *et al.*, 1998], [Bouwer & McCarty, 1984]. Cet effet tampon ralentit l'installation d'un milieu fortement réduit et est donc défavorable à la dégra-

dation des éthènes chlorés très halogénés. En revanche, il permet de limiter la migration d'un panache qui se dégrade par oxydation [14].

Le panache réduit est également caractérisé par les réactions redox secondaires de ré-oxydation en bordure de panache d'accepteurs d'électrons réduits en amont qui contribuent à l'état réduit (voir figure 3).

La figure 4 synthétise les évolutions chimiques caractéristiques d'un panache réduit : disparition des accepteurs d'électrons et apparition d'accepteurs d'électrons réduits.

Analyte	Terminal Electron Accepting Process	Trend in Analyte Concentration During Biodegradation
Fuel Hydrocarbons Carbone organique oxydable	Aerobic Respiration, Denitrification, Manganese (IV) Reduction, Iron (III) Reduction, Methanogenesis	Decreases
Highly Chlorinated Solvents and Daughter Products	Reductive Dechlorination	Parent Compound Concentration Decreases, Daughter Products Increase Initially and Then May Decrease
Lightly Chlorinated Solvents	Aerobic Respiration, Denitrification, Manganese (IV) Reduction, Iron (III) Reduction (Direct Oxidation)	Compound Concentration Decreases
Dissolved Oxygen	Aerobic Respiration	Decreases
Nitrate	Denitrification	Decreases
Manganese (II)	Manganese (IV) Reduction	Increases
Iron (II)	Iron (III) Reduction	Increases
Sulfate	Sulfate Reduction	Decreases
Methane	Methanogenesis	Increases
Chloride	Reductive Dechlorination or Direct Oxidation of Chlorinated Compound	Increases
ORP	Aerobic Respiration, Denitrification, Manganese (IV) Reduction, Iron (III) Reduction, Methanogenesis	Decreases
Alkalinity	Aerobic Respiration, Denitrification, Iron (III) Reduction, and Sulfate Reduction	Increases

FIG. 4 – *Evolutions chimiques caractéristiques d'un environnement redox réduit, d'après [NRMRL, 1998]*

2.2.6.2 Zonation de la dégradation des éthènes inhérente à la zonation redox

L'environnement redox d'un panache réduit n'est donc pas constitué d'un domaine énergétique unique, mais de plusieurs zones redox, ce qui permet la coexistence de plusieurs modes de dégradation différents au sein d'un même panache (le potentiel redox est à la fois le résultat de l'activité microbienne et le facteur déterminant le type d'activité microbienne qui peut se dérouler dans un milieu donné, et inversement). *A partir de la typologie des panaches présentée en page 30, trois structures de panache sont distinguées par [Wiedemeier* et al.*, 1998]*, plus ou moins favorables à la dégradation des éthènes chlorés, selon les mécanismes de dégradation efficaces dans le corps et en bordure de panache (voir l'encart ci-dessous).

[14] [Heron & Christensen, 1995] indiquent une capacité oxydante des oxydes de fer, pour le panache étudié, équivalente à une capacité de dégradation de carbone organique de l'ordre de 80 mg C/L.

Classification [NRMRL, 1998] :

Type 1 : milieu réduit par la matière organique d'origine anthropique,

Type 2 : milieu réduit par la matière organique naturelle,

Type 3 : milieu aérobie.

Cas le plus favorable

$$\underbrace{PCE \rightarrow TCE \rightarrow DCE}_{Type\ 1\ ou\ 2\ en\ conditions\ ferro-réductrices} \quad \underbrace{\rightarrow CO_2}_{Type\ 3}$$

Un comportement de type 1 et 2 existe au niveau de la source et un comportement de type 3 en bordure de panache : dans ce cas, il n'y a pas de production significative de CV, qui est le produit le plus à risque. Le cis 1,2 DCE s'accumule dans la zone réduite du panache, mais il est peu volatil et dégradé en milieu aérobie.

Cas intermédiaire

$$\underbrace{PCE \rightarrow TCE \rightarrow DCE \rightarrow CV}_{Type\ 1\ ou\ 2\ en\ conditions\ sulfato-réductrices\ ou\ méthanogéniques} \quad \underbrace{\rightarrow CO_2}_{Type\ 3}$$

Les cis 1,2 DCE et CV ont tendance à s'accumuler dans la zone anaérobie. Ce cas de figure est plus problématique du fait des propriétés toxiques du CV. Les deux composés sont dégradés en milieu aérobie.

Cas le moins favorable serait une dégradation par déchloration seulement :

$$\underbrace{PCE \rightarrow TCE \rightarrow DCE \rightarrow CV \rightarrow ethène \rightarrow méthane \quad éthane}_{Type\ 1\ ou\ 2}$$

Le panache est caractérisé par un comportement type 1 ou 2 : la biodégradation de la série des éthènes chlorés est complète, mais par déchloration. Dans ce cas de figure, le CV produit se dégrade moins rapidement que les autres composés et a tendance à s'accumuler.

[Gosset & Zinder, 1997] donnent un avis différent de celui de [Wiedemeier *et al.*, 1998]. Pour eux, un comportement de type 1 ou 2 en conditions sulfato-réductrices ou méthanogéniques couplé à un comportement de type 3 représente la configuration la plus favorable dans la mesure où le CV produit est plus facilement biodégradable par oxydation aérobie que le cis 1,2 DCE.

Généralement, l'extension du panache réduit issu de l'oxydation de composés organiques autres que les PCE et TCE est vite stabilisée et dure pendant le temps d'émission de la source [Atteia & Franceschi, 2001]. La zone fortement réduite compatible avec une déchloration rapide des PCE et TCE, est inclue dans cette extension. *La dégradation des PCE et TCE peut ne pas être finalisée à la frontière aval de la zone réduite si les cinétiques de déchloration des PCE et TCE sont trop lentes par rapport aux vitesses de circulation dans la zone réduite. Dans ce cas, les PCE et TCE restants migrent en aval du panache réduit et ne sont pas dégradés tant que l'aquifère demeure aérobie.*

L'emprise des panaches de cis 1,2 DCE et de CV produits par la déchloration peut également dépasser celle des autres polluants oxydables présents, du fait de leurs cinétiques d'oxydation plus lentes.

2.2.6.3 Effet de la sorption sur la dégradation

La sorption des polluants (éthènes chlorés ou composés organiques plus oxydables d'une source mixte) peut avoir différents effets sur la dégradation. D'une manière générale, la sorption :

- augmente le mélange entre les réactifs sorbés et non sorbés d'un panache (à titre d'illustration, les accepteurs d'électrons dissous ne sont pas retardés et traversent un panache généralement retardé de composés organiques oxydables) ;
- peut augmenter le rythme de dissolution d'une source de pollution (si celui-ci est conditionné par la solubilité des substances), en extrayant les substances de la phase dissoute ;
- maintient les éthènes chlorés plus longtemps en zone réduite et favorise donc la déchloration.

L'impact effectif de la sorption sur l'état redox d'un panache et l'extension de la zone réduite dépendent du comportement de la source (rythme d'émission et intensité), et de la dégradation ou non de la phase sorbée.

2.2.6.4 Pérennité de la dégradation

La dégradation des éthènes chlorés est tributaire de conditions environnementales favorables et pérennes. Une modification des conditions hydrogéologiques liée, par exemple, à la variation du débit des rivières avoisinantes, au pompage d'eau ou à l'arrosage, à des aménagements associés à des projets de réhabilitation, peut affecter le rendement de la biodégradation. Ceci est généralisable à tout changement susceptible de modifier la vitesse des écoulements ou l'équilibre géochimique de l'aquifère, voire de remobiliser la source polluante [15]. [Cozzarelli *et al.*, 2001] rapportent également que l'accentuation de l'état réduit d'un panache, induit par la source de pollution elle-même, peut interférer avec des processus de biodégradation considérés comme établis par un suivi de plusieurs années.

Ceci conforte le principe qu'un suivi de site doit accompagner la mise en oeuvre d'une solution d'atténuation naturelle. Ce type de suivi est à envisager sur le très long terme, comme dans le cas des suivis préconisés lors de réhabilitations par confinement hydraulique ou étanche.

2.2.7 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation des éthènes chlorés

La biodégradation observée peut être retranscrite sous la forme de différentes cinétiques (Michaelis et Menten, cinétiques d'ordre un ou d'ordre zéro, voir la formulation mathématique des réactions chimiques cinétiques § 1.1.3.2, page 54). Les constantes les plus utilisées sont les *constantes de biodégradation du premier ordre.* Celles-ci ne doivent pas être confondues avec les **constantes d'atténuation globales**, pouvant représenter plusieurs mécanismes cumulés, tels que la dilution, la sorption et la dégradation.

[Wiedemeier *et al.*, 1998] récapitulent les temps de demie-vie publiés depuis une vingtaine d'années, sans différencier les états redox. La gamme des possibles est très large : pour chacun des éthènes chlorés, la demie-vie peut varier d'une dizaine de jours à plusieurs milliers (jusqu'à 20 ans) selon la référence. L'auteur rapporte également un intervalle de valeurs recommandées pour la biodégradation des éthènes chlorés en milieu anaérobie : pour les éthènes chlorés, les

[15] Il peut exister des poches concentrées remobilisables par des phénomènes imprévisibles (remontées des eaux, changements hydrauliques).

valeurs basses recommandées sont de l'ordre de plusieurs années et les valeurs hautes de l'ordre de 100 à 300 jours selon le composé.

[Suarez & Rifai, 1999] ont réalisé un récapitulatif des constantes d'oxydation et de déchloration publiées sur les solvants chlorés plus discriminant, en rapportant les zones redox associées et en distinguant les données acquises en laboratoire et *in situ*. Les tableaux 5 et 6, page 36 rapportent les données publiées pour les éthènes.

Plusieurs grandes lignes sont dégagées :
- les cinétiques mesurées en laboratoire sont généralement plus fortes que celles observées sur le terrain, du fait de conditions plus favorables à la biodégradation comme la température (voir tableau 5),
- pour un même mécanisme chimique, l'intervalle des cinétiques possibles est très grand, ce qui conforte l'idée que les cinétiques observables sont très tributaires des conditions de terrain,
- la déchloration réductive ne se produit pas quand les nitrates sont présents dans le milieu. La sulfato-réduction et la méthanogenèse semblent être les conditions les plus favorables pour la déchloration réductive. Les temps de demie-vie observés pour la déchloration peuvent atteindre quelques jours en laboratoire et quelques dizaines de jours *in situ*. Le temps moyen de demie-vie *in situ* est de l'ordre de quelques centaines de jours.

Composé (nbre données)	**déchloration réductive**				**oxydation aerobie**			
	laboratoire		**terrain**		**laboratoire**		**terrain**	
	moyenne	**étendue**	moyenne	**étendue**	moyenne	**étendue**	moyenne	**étendue**
PCE (23/13/7/3)	7	2 à ∞	70	9 à ∞	693	173 à ∞	∞	∞
TCE (24/32/10/0)	4	0.2 à ∞	231	30 à ∞	116	25 à ∞	Pas de donnée	
Cis 1,2 DCE (8/17/0/0)	50	3 à 693	347	5 à ∞	Pas de donnée			
CV (4/4/4/0)	2	1 à ∞	231	99 à ∞	8	6 à 16	Pas de donnée	

TAB. 5 – *Synthèse des cinétiques d'ordre un publiées pour les éthènes chlorés : temps de demie-vie moyen et étendue en jours, d'après [Suarez & Rifai, 1999]*

Composé (nbre données)	**Dénitrification**	**Ferro-réduction**	**Sulfato-réduction**	**Méthanogenèse**
PCE (3/2/0/22)	0	173	Pas de donnée	7 (5 - 53)
TCE (0/11/7/10)	Pas de donnée	231 (173 - 693)	63 (36 - 139)	46 (87 - 693)
DCE (0/8/3/8)	Pas de donnée	347 (231 - 693)	15	15 (12 - 99)
CV (0/2/0/3)	Pas de donnée	3	Pas de donnée	3

TAB. 6 – *Cinétiques de déchloration réductive selon les zones redox : temps de demie vie moyens en jours, et percentiles 25% et 75% si fournis, d'après [Suarez & Rifai, 1999] (données de laboratoire et de terrain)*

Les cinétiques publiées par [Rügge *et al.*, 1999], [Wiedemeier *et al.*, 1997], portant respectivement sur les sites de *Grinsted Landfill* et *Plattsburgh Air Force Base*, sont proches de la moyenne des observations de terrain annoncée par [Suarez & Rifai, 1999]. En revanche, les cinétiques de déchloration des éthènes chlorés estimées par [Davis *et al.*, 2002] sont beaucoup plus faibles que la moyenne rapportée ici.

Il y a peu de données publiées sur l'oxydation des DCE et CV. [Davis *et al.*, 2002] publient des résultats d'études de microcosmes réalisés sur le site de *Dover Air Force Base* : des temps de demie-vie de 1,7 à 2,4 ans sont observés pour l'oxydation aérobie du DCE et de 5,1 à 6,1 ans pour l'oxydation aérobie du CV.

En conclusion, on peut voir que *les cinétiques de déchloration réductive propres à un état redox publiées constituent une base de référence correcte pour l'appréciation a priori d'un potentiel de dégradation* : il apparait que les temps de demie-vie diminuent nettement avec l'augmentation de l'état de réduction du milieu, et que l'on peut s'attendre à des temps de demie-vie de l'ordre de plusieurs centaines de jours dans un milieu redox ferro-réducteur et plutôt de quelques dizaines de jours en conditions sulfato-réductrices ou méthanogènes.

2.2.8 Cinétiques d'ordre un publiées pour la biodégradation du carbone organique d'origine anthropique facilement oxydable

Des temps de demie-vie de l'ordre du jour à la centaine de jours sont rapportés, respectivement en milieu aérobie et anaérobie, pour le carbone organique des lixiviats de décharge [Brun et al.*, 2002].* Les BTEX, qui ne sont pas forcément représentatifs du carbone organique associé aux solvants chlorés mais qui sont très étudiés, sont caractérisés par des temps de demie-vie médians de l'ordre de 7 j à 70 j, respectivement pour la dégradation aérobie et anaérobie, benzène exclu [Suarez & Rifai, 1999].

2.2.9 Cinétiques de Michaelis et Menten

Contrairement aux cinétiques d'ordre un, les paramètres expérimentaux de Michaelis et Menten publiées par état redox semblent présenter une grande variabilité, du fait des conditions spécifiques propres à chaque expérimentation. La gamme de valeurs des paramètres expérimentaux ainsi rapportée par [Essaid *et al.*, 1995], [Bekins *et al.*, 1998] et [Suarez & Rifai, 1999] pour la réaction très étudiée de l'oxydation aérobie des BTEX s'avère très large (variations d'un facteur 100 et plus).

2.2.10 Conclusion

A l'issue de ces deux premiers paragraphes, on constate que la voie principale de destruction des PCE et TCE dissous est la déchloration réductive, et que le rendement de la réaction est très tributaire des conditions locales propres au site pollué. Les principaux facteurs du devenir d'une pollution aux solvants chlorés dans le cas particulier d'une pollution mixte déversée en milieu aérobie sont :

1. la présence dans la source de carbone organique (CO) suffisamment oxydable et en quantité suffisante pour engendrer la consommation de l'oxygène et des nitrates apportés dans le milieu,

2. les proportions des deux composantes (éthènes chlorés et CO oxydable) dans la source et leurs cinétiques de dégradation, qui déterminent la persistance des PCE ou TCE dans le milieu,
3. les élements extérieurs affectant l'environnement hydrogéologique ou physico-chimique et susceptibles de perturber l'équilibre accepteurs / donneurs d'électrons, et donc la dégradation.

La figure 5 synthétise les différentes évolutions possibles d'un panache d'éthènes chlorés.

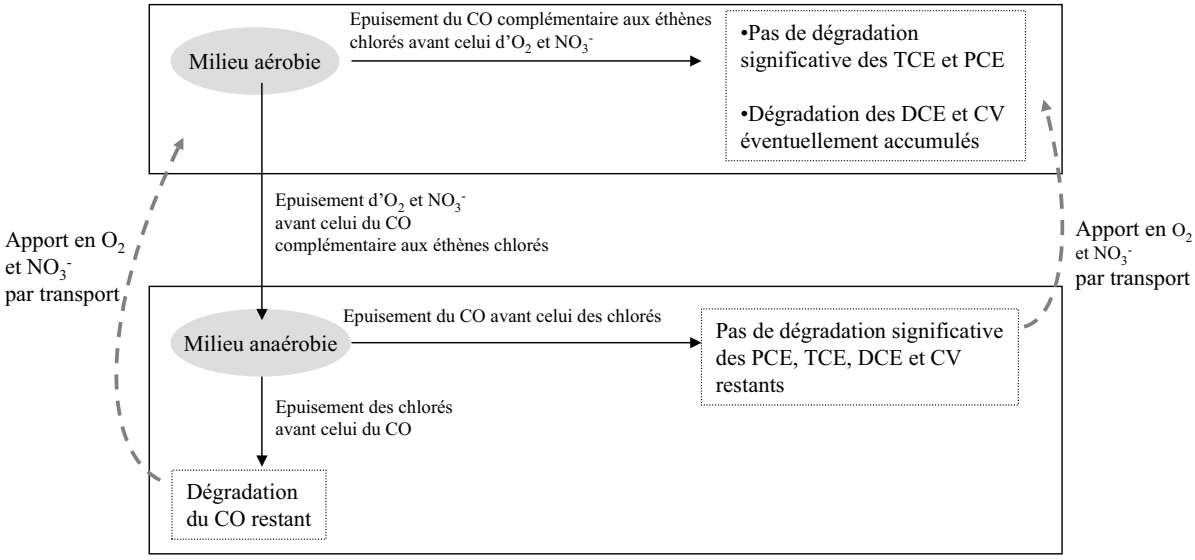


Fig. 5 – *Evolutions possibles d'une pollution mixte éthènes chlorés - carbone organique oxydable dans un environnement initialement aérobie*

Selon les conditions locales, PCE, TCE et leurs produits de déchloration peuvent persister dans le milieu ou être dégradés selon des temps de demie-vie pouvant atteindre quelques jours : ceci justifie la nécessité d'une démonstration claire de l'efficacité de la dégradation en préalable à la mise en oeuvre de l'atténuation naturelle comme mode de gestion de sites pollués. La pérennité de la dégradation doit également être appréciée [Kremer, 1997], [ADEME, 2001], [Nowak *et al.*, 2003].

L'état observé de la source et des panaches constitue le résultat de l'atténuation naturelle, c'est à dire un cumul brouillé des différents mécanismes. La quantification de la dégradation et l'évaluation de sa pérennité nécessitent une individualisation des différents phénomènes par une étude approfondie du comportement de la source et du panache polluant. Les grands principes de cette étude approfondie sont décrits au paragraphe suivant.

2.3 Quantification de la biodégradation

Comme cela a été dit précédemment, la déchloration initiale des PCE et TCE nécessite un milieu anaérobie fortement réduit. *Dans un premier temps, l'appréciation de la biodégradation des éthènes chlorés se limite donc à l'évaluation du potentiel de déchloration du panache. Si cette évaluation préalable est concluante, une quantification plus précise de la biodégradation est*

justifiée. On étudie alors les cinétiques de dégradation des PCE et TCE et des éventuels produits de déchloration toxiques et on les traduit en abaissement de concentration ou en masses de polluant dégradées. Ceci permet de comparer la biodégradation à d'autres méthodes de réhabilitation. Ces cinétiques peuvent être déterminées par des mesures directes de terrain, sur la base du suivi local de comportements microbiens ou par des méthodes plus indirectes, à partir des concentrations observables à l'échelle d'un panache. La démarche doit prendre en compte les facteurs hydrogéologiques et physico-chimiques de la déchloration des éthènes et porte donc sur une gamme élargie de paramètres (indicateurs de la dégradation, paramètres de quantification).

2.3.1 Evaluation du potentiel de biodégradation

L'évaluation du potentiel de dégradation des éthènes chlorés est basée, entre autres, sur la mise en évidence :
- d'un panache à l'état réduit,
- de la présence de produits de dégradation des éthènes chlorés,
- et éventuellement d'une micro-faune susceptible de dégrader les polluants.

Les deux moyens les plus simples permettant d'évaluer l'état de réduction d'un panache sont la détermination de la distribution en espèces réduites et oxydées présentes, et la mesure de potentiels redox.

La distribution des concentrations en espèces réduites et oxydées présentes permet de déduire la zonation des états redox au droit du panache. L'interprétation est plus ou moins approfondie selon le mode de collecte des données adopté pour l'étude (des effets de mélange peuvent se produire au cours de l'échantillonnage, selon la hauteur d'eau sollicitée et le débit de pompage [16]). Si les protocoles sont adaptés, une zonation redox assez précise peut être établie (voir les critères redox publiés par [Lyngkilde & Christensen, 1992b] et [Bjerg *et al.*, 1995] qui permettent d'assigner un état redox à un échantillon d'eau en fonction des concentrations observées). Sinon, l'information est brouillée et les conclusions plus limitées.

La mesure de potentiels redox au droit du site : en théorie, mesurer et attribuer un potentiel redox à une eau souterraine n'a pas de sens, puisque l'eau n'est pas à l'équilibre thermodynamique (Voir les publications de [Lovley & Goodwin, 1988], [Lovley *et al.*, 1994], [Chapelle *et al.*, 1996a], [Christensen *et al.*, 2000] à ce sujet.). En pratique, les potentiels mesurés constituent un bon indicateur de l'état aérobie ou anaérobie du milieu, mais la mesure n'est pas assez discriminante pour identifier les différents processus redox anaérobies [Lyngkilde & Christensen, 1992b].

D'autres méthodes de mesure de l'état redox plus spécifiques aux domaines de la biologie et de la chimie, sont plus discriminantes [Skubal *et al.*, 2001]. Il s'agit essentiellement de la mesure des concentrations en H_2 dissous ou en acides gras volatils dans l'eau et de la caractérisation de la biomasse microbienne [Lovley & Goodwin, 1988], [Chapelle *et al.*, 1996a], [Christensen *et al.*, 2000]. Le niveau de sophistication de ces méthodes les exclut pour l'instant du cadre classique d'une dépollution de site pollué.

[16] Voir à ce sujet [Schirmer *et al.*, 1995], [Jones & Lerner, 1995], [Nilsson *et al.*, 1995], [Lerner *et al.*, 2000], [Rivett *et al.*, 2001].

L'US-EPA a conçu une grille de notation générale pour estimer les potentialités de la déchloration réductive au droit d'un site pollué aux organo-chlorés [NRMRL, 1998]. Cette grille permet d'affecter un score à chacun des principaux paramètres de la biodégradation. Selon la note obtenue, l'EPA préconise de réaliser des études complémentaires pour quantifier l'atténuation naturelle ou d'envisager une méthode de décontamination complémentaire. La grille est utilisée dans le cadre de notre cas d'application, partie III, chapitre 2.1.7, page 163.

2.3.2 Quantification locale de la biodégradation

Le suivi local des processus microbiens par le biais d'essais en laboratoire ou d'essais *in situ* fournit l'information la plus valable d'un point de vue de l'identification, de la localisation des processus et des taux de transformation.

L'activité microbienne existante au sein d'un aquifère peut être suivie en laboratoire, par le biais d'essais de percolation sur colonne de sol ou de microcosmes [Baker *et al.*, 2000] réalisés à partir de sols et/ou d'eau prélevés sur site et préservés en l'état (pas d'amendement, de biostimulation ou de perturbation physico-chimique des sols et eaux lors des essais, les proportions sol/eau observées *in situ* sont préservées [Kao & Borden, 1997], [Skubal *et al.*, 2001]). Les cinétiques microbiennes sont déduites du suivi de l'évolution spatiale et temporelle des concentrations en espèces redox et sous-produits de dégradation. *Le volume de sol sollicité lors de ce type d'essai est restreint et la mesure représentative uniquement de la zone échantillonnée.*

Les essais *in situ* consistent à injecter le composé organique d'intérêt au droit ou au voisinage du site pollué et à observer sa dégradation [Rivett *et al.*, 2001], [Semprini *et al.*, 1990]. C'est une sorte de reconstitution de contamination avec suivi de l'atténuation dans des conditions contrôlées : les masses et le temps d'injection sont connus, la totalité de la restitution (espace-temps) est suivie, le couplage avec un traçage permet de déduire des cinétiques de dégradation. Ces essais peuvent être réalisés sur des zones s'étendant de quelques mètres à dizaines de mètres. Un autre essai *in situ*, de moindre échelle, peut être réalisé : le *push pull test* (essai de puits basé sur l'injection d'une solution, un temps de pose et la récupération par pompage de la solution, voir [Istok *et al.*, 2001], [Istok *et al.*, 1996], [Schroth *et al.*, 1998]). *L'avantage principal de ces essais in situ sur ceux réalisés en laboratoire est qu'ils sollicitent un volume de sol plus important : les cinétiques de dégradation déduites seront donc plus représentatives de la dégradation d'une zone de panache.*

Pour l'ensemble de ces méthodes, le suivi des réactions peut être amélioré par un suivi isotopique [Lerner *et al.*, 2000], [Skubal *et al.*, 2001].

Malgré la qualité indéniable de l'information obtenue par ces mesures locales de cinétiques en conditions naturelles, celles-ci sont peu mises en oeuvre en pratique. Cela tient :

- d'une part, à la durée de l'expérimentation (l'observation peut atteindre plusieurs centaines de jours du fait du seuil de détection associé aux analyses chimiques) et à son caractère fastidieux,
- d'autre part, à l'investissement nécessaire pour obtenir une image globale de la dégradation d'un panache : plusieurs essais expérimentaux (ou une très bonne connaissance du comportement du site acquise par ailleurs) sont nécessaires pour caractériser de manière représentative une zone de dégradation du panache.

2.3.3 Quantification de la biodégradation à l'échelle d'un panache

Du fait du caractère fastidieux des mesures locales des cinétiques de biodégradation, des approches indirectes de quantification de la dégradation, plus simples et plus représentatives d'un panache, sont employées. Celles-ci sont essentiellement basées sur l'analyse globale des distributions de concentrations observées.

Il peut s'agir, pour une source stabilisée, d'une *quantification de la diminution des flux massiques* transportés dans le panache au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source par comparaison de transects perpendiculaires à l'écoulement [Bockelmann *et al.*, 2001], [Bockelmann *et al.*, 2003]. L'inconvénient de telles méthodes est qu'elles fournissent des *constantes d'atténuation "globales"* et ne permettent pas de quantifier précisément la dégradation. La comparaison avec un composé présent dans le panache, à la fois conservatif et à propriétés de sorption équivalentes, permet d'individualiser la dégradation (à la volatilisation près).

Un *bilan de masse dégradée* peut être estimé sur la base des panaches de produits de dégradation cis 1,2 DCE, CV et chlorures observés. Les chlorures ont l'avantage d'avoir un comportement traceur (masse conservée, pas de sorption sur la matrice solide de l'aquifère) compatible avec un bilan de masse. L'emploi de cette méthode nécessite de s'assurer que les chlorures observés proviennent intégralement de la dégradation des éthènes (les chlorures peuvent provenir d'autres déchets) et de connaitre le bruit de fond. Le calcul consiste à calculer les masses de produits de dégradation dissous dans le panache et à les traduire en masse de PCE ou de TCE initialement déversée correspondante. Le tableau 7 donne les équivalences entre les masses de sous-produits de déchloration et les PCE et TCE pères.

Produit de dégradation	**Equivalent PCE**	**Equivalent TCE**
augmentation de 1 mg de cis 1,2 DCE	≈ diminution de 1,7 mg	≈ diminution de 1,4 mg
augmentation de 1 mg de CV	≈ diminution de 2,6 mg	≈ diminution de 2,1 mg
augmentation de 1 mg de chlorures	≈ diminution de 1,2 mg	≈ diminution de 1,2 mg

TAB. 7 – *Evaluation de la masse de PCE ou TCE dégradée à partir des teneurs en sous-produits sur la base de la stoechiométrie des réactions.*

Ce type de bilan de masse a été réalisé par [Witt *et al.*, 2002] sur tous les éthènes chlorés présents sur le site pollué de *Dover Air Force Base* (DE). Il a été conclu que la masse d'éthènes chlorés alors en place représentait 5% du chlore total observé au-dessus de la valeur bruit de fond, ce qui revient à dire, dans l'hypothèse que ce chlore total est uniquement le produit de la déchloration des éthènes, qu'environ 95% des éthènes chlorés initialement déversés sur le site ont été biodégradés.

Une autre méthode indirecte, toujours basée sur la distribution des concentrations observées au temps présent consiste *à mesurer les rapports isotopiques* $\delta^{13}C/\delta^{12}C$ *caractérisant le PCE ou TCE dissous.* Un panache de PCE ou de TCE dégradé est appauvri en $\delta^{12}C$ (les réactions de dégradation microbienne touchent préférentiellement les liaisons les plus faibles, c'est à dire les molécules à $\delta^{12}C$), alors que la dilution conserve les rapports [Chollet, 2001]. A partir de mesures isotopiques et de taux de fractionnement publiés dans la littérature, il est possible d'estimer la dégradation [Lollar *et al.*, 2001].

Dans des conditions de source, d'écoulement et de sorption stationnaires, *le suivi de l'évolution*

temporelle des flux massiques en un même transect permet d'évaluer l'évolution de l'efficacité de la dégradation dans le temps.

La dernière méthode est la reproduction des différentes composantes de l'atténuation naturelle par *modélisation des panaches*. A partir d'estimations de l'âge de la pollution, des caractéristiques hydrogéologiques du sous-sol et des distributions des espèces redox observées, il est possible, par la modélisation, de simuler l'écoulement et le transport polluant, de calibrer des cinétiques de dégradation à l'échelle du panache ou de zones du panache, de calculer les masses dégradées, et finalement d'apprécier l'efficacité de la dégradation, son évolution éventuelle, voire sa perennité. *La modélisation du panache présente ainsi, par rapport aux autres méthodes énoncées, la possibilité d'intégrer des informations hydrogéologiques, physico-chimiques complexes et a l'avantage de quantifier les contributions respectives de chacun des mécanismes de l'atténuation.* Mais, pour que l'incertitude sur le calibrage de la dégradation soit limitée et que le modèle constitue réellement un appui pour l'aide à la décision, celui-ci doit être adapté à la problématique (contexte, objectifs) et appliqué à des sites suffisammment renseignés.

2.4 Conclusion

L'atténuation naturelle des éthènes chlorés résulte de la dilution, la sorption par interactions hydrophobes, la volatilisation et la biodégradation par déchloration réductive pour les éthènes les plus halogénés et l'oxydation pour les éthènes les moins halogénés. Les sites pollués où la déchloration réductive est possible, voire significative, sont caractérisés par un environnement redox à l'état réduit, soit naturellement, soit de par la présence d'une source de pollution mixte constituée de PCE et/ou de TCE, et de carbone organique oxydable en milieu aérobie.

Pour que l'atténuation naturelle soit valorisée sur un site pollué, une étude de la capacité d'atténuation, et plus précisément de la dégradation, est nécessaire : compte tenu du rôle des conditions locales, celle-ci ne peut pas se limiter à une réflexion fondée sur des données de la littérature, mais doit être réalisée à partir d'une analyse comportementale approfondie de la contamination.

Différents modes de quantification de l'atténuation sont possibles, la modélisation apparaîssant être la méthode la plus accessible et la plus efficace pour une étude à l'échelle d'un site pollué réel, pour :
- exploiter des données observées sur un panache,
- apprécier le rôle des différentes composantes de l'atténuation naturelle sur le devenir d'un panache,
- quantifier la capacité de dépollution de la biodégradation.

Nous nous focaliserons donc essentiellement sur la modélisation. Certaines des autres méthodes locales ou globales de quantification de la biodégradation seront ponctuellement utilisées dans le cadre de notre cas d'application (voir les § 2.1.6, page 161, et § 2.2, page 165 de la partie III), de manière à comparer les estimations obtenues sur la base des différentes méthodes.

La partie II retranscrit la démarche de sélection du modèle de transport réactif adapté à la quantification de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sur site pollué réel. Ce modèle doit permettre à la fois la prise en compte :

- de la complexicité des conditions environnementales locales (en matière d'hydrogéologie et de physico-chimie),
- de l'ensemble des substances et mécanismes réactionnels considérés comme indispensables à une représentation correcte des phénomènes,

et être compatible avec les contraintes du site pollué réel.

Deuxième partie

Développement d'un outil de modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés adapté à des sites pollués

Les applications de la modélisation en terme d'atténuation naturelle sont nombreuses, du fait de la diversité des substances, des mécanismes, des milieux, et des échelles pouvant être impliquées dans une problématique. A cette variabilité de besoins correspond de multiples modèles analytiques ou numériques de transport réactif.

Parallèlement, les gestionnaires de sites pollués ont besoin d'avoir une appréciation de l'importance de l'atténuation naturelle, qui consiste essentiellement à savoir :

- si les phénomènes de biodégradation peuvent être suffisants pour atteindre les objectifs de décontamination ;
- si des travaux ou aménagements peuvent avoir un impact sur les phénomènes de biodégradation et l'état de contamination d'un site et de ses environs.

Compte tenu du cadre réglementaire, la réponse doit souvent être fournie dans des délais courts. De plus, le budget investi est proportionné à l'impact environnemental généré par le site pollué et non à la complexicité des mécanismes de l'atténuation naturelle.
Dans ce contexte, une quantification de l'atténuation -même avec une certaine imprécision- peut s'avérer très utile, et l'outil de quantification doit pouvoir contribuer à l'aide à la décision sur la base de données et d'un temps limités.

Dans un premier temps, nous décrirons les potentialités des différentes approches de la modélisation en passant en revue les modes de représentation de l'atténuation naturelle dans les modèles existants et nous préciserons le type de représentation compatible avec les exigences habituelles d'une réhabilitation de site pollué.

Dans un second temps, nous décrirons le modèle simplifié proposé pour répondre de façon adaptée à la problématique d'évaluation de l'importance de l'atténuation naturelle dans le cadre de la gestion de sites pollués. Nous discuterons de l'acceptabilité des différentes simplifications.

Dans un troisième temps, nous détaillerons le formalisme mathématique du modèle qui a été développé au cours de ce travail et sa vérification.

Chapitre 1

Modèles existants et définition des axes de développement d'un modèle adapté à l'appui à la gestion de sites pollués

Sommaire

1.1 Principes sous-jacents aux modèles numériques de transport réactif . . . 50
1.1.1 Représentation du transport . . . 50
1.1.2 Représentation de la biomasse bactérienne . . . 52
1.1.3 Représentation des réactions chimiques et biochimiques . . . 52
1.1.4 Couplage chimie-transport et résolution numérique . . . 58
1.1.5 Classification des modèles . . . 59
1.1.6 Modèles publiés et applications portant sur les éthènes chlorés . . . 61
1.2 Modèles analytiques . . . 63
1.3 Contraintes associées au contexte de réhabilitation de sites pollués 64
1.3.1 Réponses attendues . . . 65
1.3.2 Données disponibles . . . 65
1.4 Démarche de modélisation adoptée en conséquence . . . 67
1.4.1 Choix des mécanismes à modéliser . . . 67
1.4.2 Limitation des degrés de liberté . . . 68
1.5 Conclusion . . . 69

L'atténuation naturelle peut être simulée à l'aide de modèles de transport réactif, qui sont analytiques [1] *ou numériques. Les modèles analytiques considèrent une géométrie de domaine simulé et des schémas réactionnels relativement simples. Malgré ces limites, ils sont très utilisés pour quantifier l'atténuation naturelle, ou vérifier la programmation de modèles numériques. Les modèles numériques permettent de prendre en compte des conditions plus complexes et sont plus*

[1] Le terme modèle analytique désigne, ici, un modèle qui ne nécessite ni de discrétisation spatiale du domaine simulé (un maillage), ni de la résolution d'une matrice d'équations. Cependant, il peut faire appel à des techniques numériques, notamment à l'inversion numérique de transformations de Laplace, à l'intégration numérique, ou à la convolution.

adaptés à la simulation de cas réels.

L'objet de ce chapitre est de faire l'état des lieux des potentialités de la modélisation numérique et analytique, puis d'expliquer la démarche de modélisation qui a été adoptée en intégrant les contraintes associées au contexte d'une réhabilitation classique de site pollué.

1.1 Principes sous-jacents aux modèles numériques de transport réactif

Les modèles numériques de transport réactif peuvent être très complexes, et aller jusqu'à prendre en compte les effets de la température du milieu ou des propriétés multiphasiques des polluants sur la dissolution, le transport, la sorption et la dégradation [2]. Ces derniers ne sont pas abordés dans le cadre de ce travail : nous nous limitons ici à la modélisation du transport et de la dégradation des phases *dissoutes et sorbées* dans les aquifères. Ce choix est en partie expliqué § 2.2.2, page 73, traitant de la représentation du passage en solution d'une source non miscible sans prise en compte formelle des phénomènes multiphasiques.

Dans le cadre de cet état des lieux des modèles numériques, les concepts de cinétique biochimique sont largement rappelés, dans la mesure où le mode de représentation des réactions chimiques détermine la structure mathématique du modèle de transport réactif, son mode de résolution et le type des applications qui lui sont associées.

1.1.1 Représentation du transport

Le transport est constitué par des mécanismes de convection, dispersion et diffusion, c'est à dire respectivement de l'entraînement des molécules de soluté dans le mouvement du fluide, du mouvement lié à l'agitation moléculaire et de la dispersion liée à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux [de Marsily, 1994]. Ces composantes sont exprimées en fonction d'un champ de vitesse de l'eau en milieu poreux, calculé grâce à l'équation de l'écoulement. L'équation de l'écoulement est construite à partir de l'équation de continuité en milieu poreux, de la loi de Darcy, voire d'autres lois lorsque le milieu non-saturé est pris en compte. La loi de transport en solution est construite à partir des équations régissant les trois mécanismes de migration. La formulation mathématique des deux lois de l'écoulement et du transport est détaillée dans l'annexe E, page 265.

L'équation de transport 1D peut être modifiée pour intégrer la sorption et les réactions (bio)chimiques autres que la sorption :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underbrace{D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}}_{\text{dispersion}} - \underbrace{v_x \frac{\partial C}{\partial x}}_{\text{convection}} - \underbrace{\frac{B_d}{\theta}\frac{\partial S}{\partial t}}_{\text{sorption}} - \underbrace{(\frac{\partial C_{chimie}}{\partial t})}_{\text{réaction}} \tag{1.1}$$

avec S la masse de soluté sorbée par unité de poids sec de solide (M/M) ;
C la concentration du soluté en solution (M/L^3) ;
t le temps (T) ;

[2] Cette approche a été intégrée, par exemple, dans le système de modélisation SIMUSCOPP qui prend en compte la double biodégradation des hydrocarbures (biodégradation en phase dissoute et pseudo-solubilisation de l'huile résiduelle), limitée par la concentration en substrat et en O_2 [Côme *et al.*, 1997].

v_x la vitesse de pore de l'eau souterraine (L/T) ;
D_L le coefficient de dispersion (L^2/T) ;
B_d la masse volumique de milieu poreux sec (M/L^3) ;
θ contenu en eau ou porosité du milieu saturé.

Simuler le transport réactif nécessite de représenter le transport de plusieurs composés simultanément, de les faire réagir entre eux, de produire d'autres composés, voire d'induire des variations de l'environnement géo-chimique souterrain qui affectent certaines réactions.

Un modèle de transport réactif est conçu sur la base de l'équation 1.1 : il consiste en un système d'équations de transport (une par composé transporté), couplées entre elles par des termes puits/source associés aux réactions chimiques ou biochimiques. *Le schéma réactionnel peut être limité aux seuls polluants organiques d'intérêt, jusqu'à être constitué par l'ensemble des espèces organiques ou minérales susceptibles d'affecter l'atténuation. Les polluants organiques sorbés peuvent être dégradés à un rythme indépendant de la dégradation en phase dissoute.*

Le système (bio)chimique mis à part, deux particularités sont souvent rencontrées dans les modèles de transport réactif : la couche de diffusion et la biophase, qui consistent respectivement à isoler la matrice solide réactive et la biomasse bactérienne de la porosité efficace de l'aquifère par le biais de compartiments intermédiaires. Ces modèles permettent de représenter la limitation des réactions chimiques ou biochimiques, non pas par la vitesse des réactions, mais par le temps de transfert vers les sites de sorption, d'échange ou de biodégradation [de Blanc *et al.*, 96]. Dans un modèle de couche de diffusion, par exemple, deux porosités sont représentées : une phase aqueuse mobile dans laquelle l'écoulement est essentiellement convectif et une phase aqueuse immobile en contact avec la surface solide. Le transfert de solutés à travers l'eau immobile vers la surface solide se fait par diffusion, supposée instantanée.

Les systèmes d'équations obtenus sont du type :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - f B_d \frac{\partial S_m}{\partial t} - \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} - (1-f) B_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t}$$

$$(1-f) B_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \tau (C_m - C_{im}) - \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t}$$

avec θ_m la porosité occupée par la phase mobile ;
θ_{im} la porosité occupée par la phase immobile ;
C_m la concentration volumique du soluté dans la phase mobile ;
C_{im} la concentration volumique du soluté dans la phase immobile ;
S_m la concentration massique adsorbée en contact avec la phase mobile ;
S_{im} la concentration massique adsorbée en contact avec la phase immobile ;
v_m la vitesse d'écoulement de l'eau de la phase mobile ;
f la fraction de surface solide en contact avec la phase mobile ;
D_m la diffusion-dispersion apparente dans la phase mobile ;
τ le coefficient de transfert de masse (premier ordre) ;
B_d la masse volumique de milieu poreux sec.

Ce type de représentation permet également de simuler la non-biodisponibilité de la phase sorbée [Istok *et al.*, 2001], lorsque les taux de dégradation relatifs aux polluants sorbés sont plus faibles que la dégradation en phase aqueuse.

Les modèles biophases sont conçus sur le même principe, et permettent de représenter la limitation de la biodégradation par le temps de transfert des réactifs (en phase aqueuse ou solide) au sein de la biophase.

1.1.2 Représentation de la biomasse bactérienne

Il y a trois façons de considérer la biomasse dans un modèle de transport réactif :

- *ne pas la représenter :* c'est la solution utilisée par de nombreux modèles traitant de l'atténuation de panaches de polluants sur une grande échelle [Borden & Bedient, 1986], [Srinivasan & Mercer, 1988] ;
- *la représenter sous forme d'une concentration dissoute,* au même titre qu'une composante chimique ;
- *la représenter sous forme d'un compartiment à part entière, ou "biophase" :* ce mode de représentation est rencontré dans les modèles qui traitent de la chimie réactionnelle à l'échelle du pore. La biophase peut avoir différentes formes : microcolonies fixées ou dissoutes [de Blanc *et al.*, 1996], biofilms, voire des consortiums bactériens [Essaid *et al.*, 1995]. L'inconvénient de cette théorie est qu'elle demande de nombreux paramètres de dimensionnement des populations microbiennes [Kindred & Celia, 1989], et qu'un calage satisfaisant ne garantit pas pour autant une bonne représentation de la physique des phénomènes [Baveye & Valocchi, 1989].

1.1.3 Représentation des réactions chimiques et biochimiques

Trois types de réactions existent et sont représentés dans les modèles : les réactions chimiques à l'équilibre, les réactions chimiques cinétiques et les réactions biochimiques (ou de biodégradation). Le tableau 8 illustre les trois types de formulation pour une même réaction bimoléculaire.

Réaction chimique à l'équilibre	**Réaction chimique cinétique**	**Réaction biochimique**
$A + B \rightleftharpoons 2C + D$ $\frac{\{C\}^2.\{D\}}{\{A\}.\{B\}} = K$ $\frac{\partial A}{\partial t} = \infty$	$\begin{cases} A + B \overset{k_1}{\rightarrow} 2C + D \\ 2C + D \overset{k_{-1}}{\rightarrow} A + B \end{cases}$ $-\frac{\partial A}{\partial t} = k_1\{A\}.\{B\} - k_{-1}\{C\}^2.\{D\}$	$A+B \overset{bactéries}{\longrightarrow} 2C+D$ $-\frac{\partial A}{\partial t} = v_m \frac{[A]}{K_A + [A]}.\frac{[B]}{K_B + [B]}$

$\{i\}$ est l'activité du composé i, k_1 et k_{-1} sont des cinétiques de réactions d'ordre deux [M.T^{-1}],v$_m$, K_A et K_B sont des paramètres de la formulation de Monod (voir § 1.1.3.3).

TAB. 8 – *Réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique, cinétique et biochimique.*

La suite du paragraphe détaille dans le contexte de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés le principe de chaque formulation et son champ d'application possible.

1.1.3.1 Réactions chimiques à l'équilibre (thermodynamique)

1.1.3.1.1 Principe

La formulation d'un schéma réactionnel à l'équilibre thermodynamique est la plus simple. Elle est justifiée si la réaction d'intérêt est considérée comme à l'équilibre chimique, c'est à dire suffisamment rapide par rapport aux vitesses de l'écoulement et des autres réactions qui peuvent agir sur la concentration du soluté. Dans le cadre de la modélisation du transport réactif au sein de systèmes naturels (c'est à dire des systèmes "ouverts"), cela correspond au concept d'équilibre chimique local (*Local Equilibrium Approach* ou LEA), particulièrement utilisé pour représenter

le devenir des composés inorganiques comme les métaux.

Le système chimique à l'équilibre chimique est renseigné avec des constantes d'équilibre d'après les lois d'action de masse respectives des réactions représentées (voir tableau 8) et les relations de conservation de la masse propres aux espèces ou sur la base de valeurs d'énergie libre de Gibbs [Yeh & Tripathi, 1991].

L'hypothèse du LEA permet de représenter les réactions de complexation, d'adsorption-désorption, de précipitation-dissolution et les réactions acide-base ou redox, qui sont toutes susceptibles d'affecter l'atténuation naturelle des éthènes chlorés. L'effet des réactions redox et d'adsorption-désorption sur l'atténuation est direct. Les autres types de réaction ont également leur importance du fait, par exemple, du rôle des espèces minérales comme le fer, le manganèse ou le soufre dans la dégradation ou de l'impact du pH (affecté par la production de CO_2 et par l'éventuel effet tampon de la matrice solide de l'aquifère) sur le rendement des espèces microbiennes.

L'adsorption-désorption est représentée comme une réaction de surface, et nécessite l'intégration d'une composante de surface (l'adsorbant). Les réactions acide-base nécessitent de prendre en compte l'ion H^+. Les réactions de précipitation-dissolution sont formulées sous forme d'une inégalité avec le produit de solubilité. Les réactions redox sont formulées comme des demi-réactions, considérant les électrons e^- comme une composante, bien qu'ils n'existent pas à l'état libre (concept d'électrons "opérationnels"). Le principe de conservation des électrons est appliqué (tous les électrons donnés par des espèces chimiques doivent être acceptés par d'autres espèces). La résolution du système redox fournit les concentrations des espèces chimiques et le paramètre redox qui décrit l'état d'oxydation du système.

1.1.3.1.2 Cas particulier de la sorption instantanée réversible

L'adsorption-désorption n'est pas systématiquement modélisée par une réaction de surface. Lorsque la sorption est instantanée et réversible, elle peut être décrite par une isotherme à l'équilibre non linéaire (Freundlich ou Langmuir), construite en fonction des isothermes expérimentales propres aux polluant et sol d'intérêt.

La sorption des éthènes chlorés observée correspond souvent à une isotherme de sorption linéaire (se référer à la partie I, page 20). En revanche, des composés propres à la spéciation chimique du fer, du manganèse ou du soufre (dont la représentation peut s'avérer pertinente du fait de leur rôle limitant sur les réactions de biodégradation) sont caractérisés par des modèles de sorption plus complexes.

1.1.3.1.3 Limites de l'approche

L'hypothèse LEA n'est pas appropriée pour représenter des réactions relativement lentes par rapport au transport, et en particulier certaines réactions de biodégradation (ainsi que pour les processus de dissolution minérale et de précipitation en partie induits par ces réactions) [Hunter *et al.*, 1998].

En effet, le principe d'équilibre chimique n'est généralement pas valable dans les eaux souterraines, caractérisées par des réactions parfois lentes (cette problématique a été préalablement développée en partie I, § 2.3.1, page 39). [Atteia *et al.*, 2002] ajoutent également que les réactions bactériennes sont caractérisées par des phénomènes de préférence de substrat qui ne respectent

pas les principes thermodynamiques, et donc ne peuvent pas être représentés par un module chimique à l'équilibre.

1.1.3.2 Réactions chimiques cinétiques

Lorsque les cinétiques réactionnelles ne sont pas négligeables, la représentation du système chimique doit les prendre en compte. L'écriture générale d'une formulation cinétique est la suivante :

$$v = \frac{\sum_j a_j \prod_{i,j} [X_i]^{\gamma_{ij}}}{\sum_m b_m \prod_{i,m} [X_i]^{\gamma_{im}}}$$

avec v la cinétique réactionnelle ;
$[X_i]$ la concentration des espèces (réactif, produit, intermédiaire) ;
a_j et b_j des constantes ;
γ l'ordre de la réaction par rapport à X_i.

Les formulations cinétiques peuvent être construites sur la base de relations stoechiométriques, de résultats analytiques ou de méthodes plus complexes telles que la théorie des collisions ou l'état de transition [Stumm & Morgan, 1981].

[Hunter *et al.*, 1998] et [Keating & Bahr, 1998] utilisent des formulations cinétiques simplifiées pour représenter les réactions d'oxydation - réduction et les réactions de précipitation et dissolution minérales induites par l'activité microbienne, faisant intervenir des coefficients globaux (ou apparents). Ces coefficients apparents représentent l'effet cumulé de plusieurs mécanismes différents généralement non individualisés (par le protocole expérimental utilisé pour déterminer la formulation, par exemple).

1.1.3.3 Réactions biochimiques

Il s'agit de réactions cinétiques irréversibles qui vont être tributaires, en plus de la présence des réactifs, de la présence d'une biomasse microbienne active. Nous détaillons ici la formulation cinétique la plus utilisée pour représenter les réactions microbiennes, c'est à dire la formulation de Monod. Cette formulation, calquée sur la relation empirique enzyme-substrat de Michaelis et Menten [Monod, 1949], [Longmuir, 1954], permet de simuler la croissance de la micro-faune. *Les cinétiques de consommation du substrat, des autres réactifs et les cinétiques d'apparition des sous-produits de dégradation sont déduites de la cinétique de croissance microbienne par le biais d'un coefficient de rendement microbien et de pondérations liées à la stoechiométrie de la réaction de dégradation.*

D'autres cinétiques peuvent être employées. Ce sont des simplifications de l'expression de Monod.

1.1.3.3.1 Formulation de Monod

Initialement, la formulation de Monod représente la croissance non linéaire de la micro-faune sur un substrat, limitée par la concentration du substrat en question : à faible concentration en substrat, le taux de croissance des populations bactériennes est linéaire ; il converge vers un taux maximal lorsque les concentrations en substrat sont fortes et limitantes. *D'autres composantes sont ajoutées à la formulation, pour prendre en compte des facteurs limitants tels que la disponibilité en réactifs (comme des accepteurs d'électrons ou de nutrients) ou la présence d'agents toxiques.* Les formulations complètes de l'utilisation du substrat et de la croissance bactérienne

associée s'écrivent selon deux modes : les formulations dites du minimum (équation 1.2) ou du produit (équation 1.3).

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{\mu_M}{I_{nc}Y}\frac{M}{I_b}MIN\left(\frac{C_S}{\frac{K_S}{I_c}+C_S}, Y_{\frac{S}{R1}}\frac{C_{R1}}{\frac{K_{R1}}{I_c}+C_{R1}}, Y_{\frac{S}{Rn}}\frac{C_{Rn}}{\frac{K_{Rn}}{I_c}+C_{Rn}}\right) \quad (1.2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{\mu_M}{I_{nc}Y}\frac{M}{I_b}\left(\frac{C_S}{\frac{K_S}{I_c}+C_S}\right)\cdot\left(\frac{C_{R1}}{\frac{K_{R1}}{I_c}+C_{R1}}\right)\cdots\left(\frac{C_{Rn}}{\frac{K_{Rn}}{I_c}+C_{Rn}}\right) \quad (1.3)$$

$$\frac{dM}{dt} = -Y\frac{dC_S}{dt}$$

et

$$I = 1 + \left(\frac{Q_i}{k_i}\right)$$

avec

M	la concentration en biomasse $[ML^{-3}]$;
C_S	la concentration en substrat $[ML^{-3}]$;
μ_M	le taux maximal de croissance microbienne $[T^{-1}]$;
K_S	la constante de demie-saturation du substrat $[ML^{-3}]$, c'est à dire la concentration en substrat correspondant à $-\frac{dC_S}{dt} = \frac{1}{2}(\mu_M)$;
Y	le coefficient de rendement microbien [M cellules/M de substrat consommé] ;
C_{Ri}, i =1, n	les concentrations des composés, autres que le substrat, impliqués dans la réaction $[ML^{-3}]$ (comme l'oxygène dans le cas d'une dégradation aérobie limitée par la disponibilité en O_2) ;
K_{Ri}, i =1, n	les constantes de demie-saturation des composés Ri $[ML^{-3}]$;
$Y_{\frac{S}{Ri}}$	les coefficients d'utilisation des composés Ri par rapport au substrat ;
I_{nc}	le facteur d'inhibition non compétitive (inhibition de la dégradation d'un substrat de par la présence d'un autre composé, par exemple la dénitrification inhibée en présence d'oxygène) ;
I_c	le facteur d'inhibition compétitive (inhibition de la dégradation d'un substrat du fait de la présence d'autres substrats potentiellement dégradables) ;
I_b	le facteur d'inhibition de la biomasse (moyen empirique pour limiter la croissance bactérienne et éviter des croissances incontrôlées) ;
Q	concentration en substance inhibitive ;
k	constante d'inhibition ;
i	traduit le fait que plusieurs composantes inhibitrices peuvent être prises en compte dans le facteur.

La formule du minimum considère que la réaction de dégradation est limitée par une des substances impliquées dans la réaction. La formule du produit considère que la réaction de dégradation est limitée par les concentrations de toutes les substances impliquées dans la réaction. Il n'existe pas de données expérimentales permettant de déterminer quelle approche est la plus appropriée [Essaid *et al.*, 1995]. Il est plutôt suggéré d'utiliser le minimum des termes, mais la formulation du produit est la plus communément utilisée, car elle simplifie l'analyse mathématique [Srinivasan & Mercer, 1988]. Parmi les modèles de transport réactif publiés, rapportés au tableau 9, page 62, à l'exception de [Kindred & Celia, 1989] qui utilisent la formulation du minimum, ils sont tous basés sur la formulation du produit.

L'intérêt principal de la formulation de Monod est que ses paramètres ont une réelle signification biologique [Salvage & Yeh, 1998], *quantifiable par l'expérimentation.* Un autre intérêt est la souplesse de la formulation. Le premier inconvénient de la formulation est que plus la retranscription d'une réaction de biodégradation fait intervenir de paramètres caractéristiques, plus le renseignement de la formulation tend à relever du calage plutôt que de la détermination

expérimentale. Or, les paramètres d'inhibition, par exemple, ont un rôle crucial pour reproduire correctement les zones redox [Brun *et al.*, 2002]. Le second inconvénient est que sa non-linéarité rend la résolution numérique du transport réactif plus complexe [Gouldar & Strevett, 2000].

1.1.3.3.2 Simplifications de la formulation de Monod

La formulation de Monod peut être simplifiée dans certains cas. Il est possible, par exemple, de considérer la concentration en biomasse constante. [Srinivasan & Mercer, 1988] rapportent en effet que la cinétique de croissance microbienne a peu d'impact sur la distribution des contaminants lorsque les taux de croissance microbienne sont plus élevés que la vitesse de renouvellement de l'eau souterraine. Dans la plupart des cas, le développement bactérien est donc très rapide au moment de l'installation de la pollution et rapidement limité par la disponibilité en réactifs dans le milieu.

Lorsque la biomasse est considérée comme constante, la formulation de Monod peut être écrite en terme de taux d'utilisation du substrat ($v_m = \frac{\mu_m}{Y} M$) [Bekins *et al.*, 1998], et on s'affranchit de la représentation de la biomasse. On parle alors de modèle de Monod sans croissance.

Quand la concentration en substrat est forte ($C_S >> K_S$), la formulation de Monod de base est réduite à une relation d'ordre zéro [3], conformément à la concentration limitante :

$$\frac{dC_S}{dt} = -v_m \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad devient \quad \frac{dC_S}{dt} = -v_m$$

Quand la concentration en substrat est faible ($C_S << K_S$), une relation d'ordre un est obtenue :

$$\frac{dC_S}{dt} = -\left(\frac{v_m}{K_S}\right) C_S$$

Toutefois, l'approximation de la formulation de Monod par une constante d'ordre un n'est pas valable dans les conditions suivantes [Chapelle *et al.*, 1996b] :

- quand les concentrations en substrat sont fortes,
- quand les concentrations en substrat dépassent les seuils toxiques,
- quand il y a plus d'un substrat limitant la biodégradation,
- quand les populations microbiennes croissent ou décroissent rapidement.

Malgré ces limitations, la cinétique du premier ordre est la plus rencontrée du fait de sa facilité d'utilisation, tant du point de vue du renseignement de la constante de dégradation que de la résolution du transport réactif. Elle est souvent utilisée en dehors de son champ d'application [Bekins *et al.*, 1998] : pour des BTEX par exemple, d'après les constantes de demie-saturation observées et les teneurs maximales mesurées au droit des sites pollués, l'utilisation d'une constante de dégradation d'ordre un est souvent incorrecte (la simplification d'une cinétique de Monod à une cinétique d'ordre un semble admise lorsque la concentration en substrat est inférieure à 1/4 de la demie saturation [Srinivasan & Mercer, 1988]).

Les erreurs associées à l'approximation de la formulation de Monod par une cinétique de premier ordre seront de deux types :

[3] La cinétique d'ordre zéro est, par exemple, utilisée pour représenter les réactions de cométabolisme.

dans le cas d'une réaction limitée par un seul composé : [Gouldar & Strevett, 2000] soulignent que l'usage d'une constante du premier ordre estimée va être correct sur l'intervalle de concentrations sur lequel la constante a été déterminée et que la dégradation sera respectivement sous-estimée ou surestimée si la constante de dégradation est extrapolée vers des concentrations plus basses ou plus hautes.

dans le cas d'une réaction limitée par plusieurs composés : lorsque le taux de dégradation est limité par plusieurs composés (l'oxydation limitée par la disponibilité en substrat et en accepteurs d'électrons, par exemple), ce phénomène n'est pas pris en compte par la constante de dégradation d'ordre un. Cela conduit à une surestimation/sous-estimation de la biodégradation selon les cas de figure.

[Bekins *et al.*, 1998] rapportent néanmoins que les erreurs associées à une application hors champ de l'approximation d'une cinétique de Monod par des cinétiques d'ordre zéro ou un sont minimisées, par rapport aux erreurs théoriques attendues, car les constantes apparentes sont déduites par calage sur les données observées et non calculées sur la base des paramètres de la formulation de Monod (qui ne sont généralement pas connus).

D'une manière générale, l'approximation du premier ordre est utilisable pour représenter des cinétiques de dégradation lente sans générer trop d'erreur. En revanche, ces cinétiques de premier ordre sont beaucoup moins adaptées à la représentation de la biodégradation de composés à cinétique rapide qui nécessitent la prise en compte d'effets limitants.

1.1.3.3.3 Cas particulier de la réaction instantanée

La réaction instantanée est une simplification de la formulation de Monod utilisée pour représenter les réactions microbiennes rapides dans les modèles cinétiques. [Borden & Bedient, 1986] ont en effet constaté que pour un panache constitué par un substrat facilement dégradable et en fortes concentrations, les variations des paramètres de la croissance microbienne (tels que v_m, K, Y) avaient un impact très faible sur les concentrations modélisées, du fait de la prédominance de la limitation de la dégradation par la disponibilité en réactifs. Dans le cadre de l'hypothèse de réaction instantanée, l'activité microbienne n'étant pas limitante, elle est considérée comme constante et n'est alors pas représentée.

[Borden & Bedient, 1986] écrivent l'oxydation aérobie d'un hydrocarbure (HC), selon l'hypothèse de la réaction instantanée, de la manière suivante :

$$R_{HC}\frac{\partial C_{HC}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_{HC}}{\partial x^2} - v_x\frac{\partial C_{HC}}{\partial x} - min\left(R_{HC}C_{HC}, \frac{C_O}{F}\right)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} - v_x\frac{\partial C_O}{\partial x} - min\left(F.R_{HC}C_{HC}, C_O\right)$$

Le modèle de réaction instantanée représente la diminution maximale possible d'une concentration dans un contexte environnemental donné. Dans les cas où la réduction de concentration n'atteint jamais son maximum, la formulation de réaction instantanée va surestimer la biodégradation. L'hypothèse de réaction instantanée ne peut donc pas être appliquée pour des composés organiques dégradés lentement, du fait de cinétiques microbiennes limitantes ou lorsque la vitesse d'écoulement souterrain est rapide. Les conditions d'application de la réaction instantanée, ainsi que la formulation pour l'oxydation anaérobie sont détaillées par [ORD US-EPA, 1996] et [ORD US-EPA, 1998].

La formulation instantanée simplifie considérablement l'expression de Monod, tout en prenant en compte le rôle limitant des réactifs tels que les accepteurs d'électrons pour l'oxydation. Cette approche est équivalente à une hypothèse d'équilibre local pour une réaction irréversible [Hunter *et al.*, 1998].

1.1.4 Couplage chimie-transport et résolution numérique

Nous expliquons dans ce paragraphe quelles sont les conséquences du choix d'un schéma réactionnel sur le modèle de transport réactif dans son ensemble, sur la base de considérations numériques.

Un schéma réactionnel à l'équilibre chimique consiste en un système d'équations algébriques non linéaires, indépendant de l'espace/temps. *Les modèles de transport réactif basés sur un module chimique à l'équilibre sont donc assez faciles à résoudre* [Zysset *et al.*, 1994] *et ont l'avantage de pouvoir représenter un grand nombre d'espèces.* De plus, toutes ces espèces ne sont pas transportées grâce au concept des composantes [Yeh & Tripathi, 1991].

Un modèle de transport intégrant un schéma réactionnel cinétique sera, en revanche, caractérisé par un système d'équations aux dérivées partielles du transport, couplé avec un système d'équations différentielles ordinaires non linéaires décrivant les réactions cinétiques. Le système sera donc plus complexe à résoudre.

Le couplage chimie - transport peut être résolu selon deux approches, plus ou moins satisfaisantes du point de vue de la sollicitation des ressources informatiques et de l'erreur associée au schéma de résolution :

la résolution appelée "1 step" qui consiste en la résolution simultanée du transport et de la chimie [4],

et la résolution "2 steps" , où les étapes de transport et de chimie sont résolues séparément. La résolution 2 steps est la plus facile d'emploi. Deux schémas sont possibles dans le cas d'une résolution 2 steps :

1. la méthode explicite, voire itérative : l'étape de transport est résolue en prenant chaque espèce individuellement, le terme réactionnel est pris en explicite. Pour réduire l'erreur liée au découplage, il est possible d'itérer sur le même pas de temps jusqu'à convergence ;
2. méthode séquentielle : la première étape consiste à calculer le transport sans terme réactif, puis l'étape des réactions est effectuée.

Le schéma explicite ne doit pas être utilisé lorsque le temps caractéristique des réactions est plus faible que ceux de la convection et de la dispersion (cas des réactions rapides), car dans ce cas, l'erreur liée au découplage n'est pas négligeable [Herzer & Kinzelbach, 1989].
Par ailleurs, la solution séquentielle est préférable à une méthode explicite sans itération.

Ces aspects numériques sont détaillés par [Cederberg *et al.*, 1985], [Herzer & Kinzelbach, 1989], [Zysset *et al.*, 1994], [Walter *et al.*, 1994] et [Brun & Engesgaard, 2002].

[4] Cela consiste à intégrer l'ensemble des interactions chimiques dans les équations du transport et de réduire le problème à un ensemble d'équations fortement non linéaires.

1.1.5 Classification des modèles

Un modèle de transport réactif opérationnel est fondé sur un compromis entre :
- *le nombre de dimensions pour les calculs du transport et de la chimie (1D, 2D, 3D),*
- *le nombre d'espèces représentées et le type de schéma réactionnel (équilibre ou cinétique) associé,*
- *le nombre de compartiments,*
- *le type de couplage chimie - transport.*

Il s'ensuit trois grandes catégories de modèles numériques selon le niveau de détail attribué à chacun des critères listés ci-dessus.

1.1.5.1 Généralités

Les modèles numériques de transport réactif peuvent être classés en trois grandes catégories, selon le type de schéma réactionnel représenté : modèles dits géochimiques, biogéochimiques ou de biodégradation présentés figure 6.

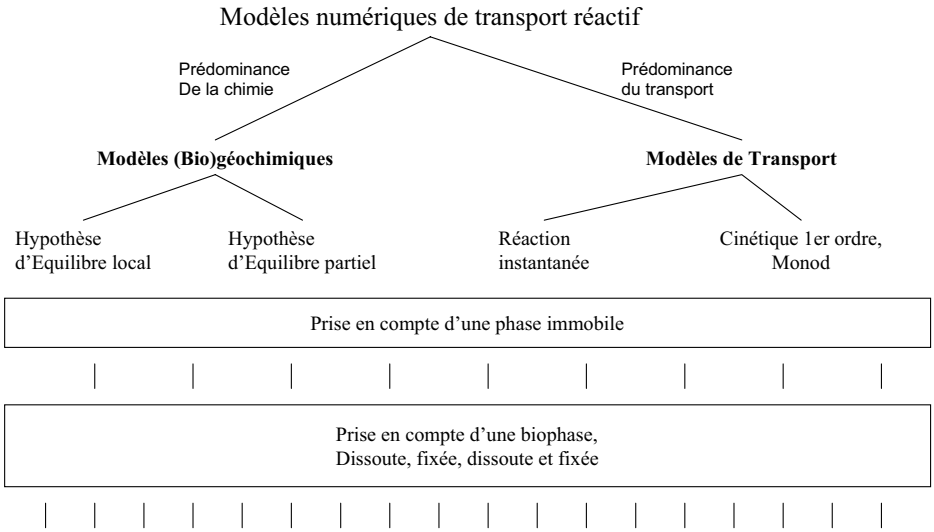


FIG. 6 – *Types de modèles de transport réactif*

1. Les modèles désignés sous le terme de "modèles de biodégradation" par [Hunter *et al.*, 1998] sont des modèles conçus sur la base d'un modèle de transport en milieu poreux, auxquels a été greffé un module réactif simplifié. *Les modèles de biodégradation sont donc adaptés à une modélisation détaillée du transport et les réactions chimiques sont généralement formulées de manière cinétique, ce qui est favorable à une bonne représentation des réactions de biodégradation, mais permet de prendre en compte seulement un nombre assez limité*

d'espèces chimiques. Le principal inconvénient de ces modèles est qu'ils sont souvent conçus pour traiter un problème assez spécifique et n'ont pas la flexibilité d'un modèle formulé sur la base d'une écriture générale de module chimique.

2. Les modèles géochimiques sont conçus sur la base d'un modèle de calcul de spéciation chimique (fondés sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique) couplé à un modèle de transport. *Les modèles géochimiques permettent de simuler un plus grand nombre d'espèces, mais ils ne représentent pas correctement les réactions de biodégradation. Ces modèles sont utilisés pour l'étude de l'atténuation naturelle des inorganiques, mais sont peu appropriés pour l'atténuation de composés organiques.*
3. Les modèles biogéochimiques sont constitués par un modèle géochimique auquel a été ajouté un module cinétique pour représenter les réactions de dégradation microbienne. Ils sont fondés sur le concept de l'équilibre partiel (*Partial Equilibrium Approach* ou PEA). L'extension logique du concept d'équilibre partiel est l'implantation de cinétiques pour toutes les réactions géochimiques qui le nécessitent. On aboutit, à l'extrême, à des modèles biogéochimiques complètement cinétiques [Hunter *et al.*, 1998].

Le concept d'équilibre partiel consiste à intégrer l'effet limitant de certaines réactions dans les modèles géochimiques : *les réactions de biodégradation sont représentées par des expressions cinétiques et les réactions inorganiques induites sont considérées comme étant à l'équilibre chimique.* La représentation des réactions biochimiques consiste alors en deux étapes :

1. formulation cinétique de la consommation du substrat et les productions de biomasse et d'électrons associées ;
2. équilibrage de la quantité d'électrons produite avec une consommation d'accepteur d'électrons (réactions à l'équilibre thermodynamique).

Les modèles PEA ont donc l'avantage de pouvoir prendre en compte diverses espèces solides ou aqueuses intervenant dans les réactions chimiques de l'atténuation des éthènes chlorés : composés dégradés, accepteurs d'électrons minéraux, produits de dégradation et paramètres physico-chimiques de l'aquifère affectés (par exemple, la teneur en CO_2 dissous produit par la dégradation, la teneur en hydrogène, le pH, le potentiel redox).
Les modèles PEA publiés intègrent des formulations cinétiques simples (ordre un ou zéro) à plus complexes (formulation de Monod, voir § 1.1.3.2, page 54). Selon le type de formulation choisie, la limitation se restreint à la vitesse de dégradation de la matière organique elle même (comme, par exemple, le contrôle de la vitesse des réactions de fermentation sur l'oxydation anaérobie d'un composé organique), ou peut faire intervenir la présence de populations microbiennes, la disponibilité en accepteurs d'électrons ou des phénomènes de toxicité par le biais de la formulation de Monod [Brun & Engesgaard, 2002].

L'approche hybride du PEA, entre l'approche classique d'équilibre chimique et l'approche complètement cinétique, a l'avantage de représenter correctement les réactions redox, de pouvoir prendre en compte beaucoup d'espèces (dont des variables de validation telles que le pH ou le CO_2 dissous qui peuvent améliorer la qualité du calage du modèle), tout en nécessitant des ressources de calcul raisonnables [Keating & Bahr, 1998].
L'approche PEA est ainsi particulièrement bien adaptée à des problématiques telles que l'atténuation naturelle de lixiviats de décharges, caractérisée par une réaction cinétique (la dégradation du carbone organique représentatif de la composition du lixiviat) qui conditionne le reste des réactions chimiques considérées comme à l'équilibre thermodynamique. L'approche est moins

adaptée à la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés où le nombre des réactions cinétiques à représenter prédomine sur le nombre de réactions instantanées.

Finalement, les modèles les plus adaptés à la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sont les modèles de biodégradation et les modèles biogéochimiques complètement cinétiques. Les seconds présentent l'avantage de simuler un plus grand nombre de composés et des réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique, avec un mode de représentation et une résolution numérique adaptés. Cependant, l'utilisation de ces fonctionnalités peut être préjudiciable à la qualité de représentation du transport (en terme de raffinement de maillage ou de nombre de dimensions pour le calcul) ou au temps de calcul.

1.1.6 Modèles publiés et applications portant sur les éthènes chlorés

Le tableau 9 présente quelques exemples de modèles de transport réactif publiés dans la littérature et les applications associées.

Référence	Dim.	Réactions E*	Z. redox	Réactions K*	Crois. μ	Substrats	Rd*	Applications	Commentaires
MODELES GEOCHIMIQUES (Hypothèse LEA)									
[Cederberg *et al.*, 1985]								Transport du cadmium, échange ionique	TRANQL, résolution : méthode itérative
[Yeh & Tripathi, 1991]	2D	oui	oui [5]	non	non	multiple	non	Chimie des inorganiques 1D, 2D	Hydrogeochem (Femwater et Eqmod), résolution directe ou NR*, ZS-ZNS*, hétérogène, transitoire
[Walter *et al.*, 1994]	2D	oui	oui	non	non		oui	Transport -colonne 1D-de métaux lourds en contexte miniers (effluents acides)	MINTRAN (Plume 2D + MINTEQA2), résolution : mode itératif ou séquentiel, modèles de complexation (modèles de capacité constante, couche de diffusion, triple couche)
[Gao *et al.*, 2001]	2D	oui	oui	non	non		non	Inorganiques	Reactran 2D (sutra 2D + minteqa2), résolution : séquentiel itératif , ZS-ZNS Effet de la température, transport densitaire
MODELES BIOGEOCHIMIQUES (Hypothèse PEA)									
[Keating & Bahr, 1998]	2D	oui	oui	Ordre 0	non	source e^-		Arrivée d'eau souterraine à l'état réduit dans une rivière (2D)	Basé sur Hydrogeochem
[Hunter *et al.*, 1998]	1D	oui	oui	Ordre 1	non	source CH_2O	non	Panache de lixiviats	BIORXNTRN, état permanent, résolution : itératif, prise en compte des réactions redox secondaires
[Prommer *et al.*, 2002]	3D	oui	oui	Monod (P)	oui	source $HCO3^-$	non	Oxydation du toluène par des sulfato-réducteurs	PHT3D (MT3DMS + PHREEQC-2), 3D hétérogène transitoire , résolution : séparation d'opérateur
[Brun *et al.*, 2002]	2D	oui	oui	Monod (P, switch)	multiple	source CO_3^{2-}	non	Batchs, panache de lixiviats (2D)	Basé sur PHREEQE, résolution séparation d'opérateurs
MODELES BIOGEOCHIMIQUES COMPLETS (E, K, B^*)									
[Salvage & Yeh, 1998]	batch	oui		Monod (P)	oui	multiple	non	Simulation de réactions (bio) géochimiques (batch et transport 1D)	Biokemod, résolution NR , couplage possible avec Hydrogeochem, Monod avec temps d'acclimatation
[de Blanc *et al.*, 1996]	3D	oui	oui	Monod (P), ordre 1, instant.	fixée et dissoute	multiple	oui	Panache de DNAPL, effets de surfactants, dégradation de TCE (site AFB, monocouche homogène)	UTCHEM, hétérogène , multiphasique (eau, micro-émulsion, gaz, huile), effet T, double porosité, couche de diffusion, biomasse, cométabolisme
[Schäfer *et al.*, 1998]	3D	oui	oui	Monod (P)	multiple	1	non	Essai colonne 1D	TBC, résolution SIA, modèle biofilm, biophase et NAPL
[Tebes-Stevens *et al.*, 1998]	2D	oui	oui	Monod (P)	oui		non	Migration du cobalt et d'un ligand organique	Fereact, SIA, écoulement permanent
[Parkhurst *et al.*, 2003]	3D	oui	oui						PHAST (HST3D + PHREEQC), résolution : séparation d'opérateurs, transitoire, phase gazeuse, effet de la T
MODELES DE BIODEGRADATION									
[Borden & Bedient, 1986]	1D ou 2D	non	2 (1 ae-)	Monod (P, incomp.), instant.	oui	1	oui	Panache de créosote 2D, diffusion gazeuse en ZNS	Bioplume I, résolution CMR (Completely mixed reactors)
[Srinivasan & Mercer, 1988]	1D	non	2 (1 ae-)	Monod (P), ordre 1	non	1	oui	Batch, dégradation TCE, sorption HC	BioplumeII, résolution NR
[Kindred & Celia, 1989]	1D	non	oui	Monod (M)	multiple	multiple	oui	Consortiums bactériens	OTF (optimal test function)
[Essaid *et al.*, 1995]	2D	non	oui	Monod (P)	multiple	multiple	oui	Panache de pétrole brut 2D, cas d'application Monod (produit)	Biomoc, résolution MOC
[ORD US-EPA, 1998]	2D	non	oui	Ordre 1, instant., Monod	non	1	oui	Panache de BTEX	Bioplume III, résolution MOC , ré-aération verticale
[Lu *et al.*, 1999]	3D	non	oui	Monod (P, incomp.)	non	1		Panache de BTEX, (monocouche, écoulement permanent)	RT3D (basé sur MODFLOW-MT3DMS), module dégradation limitée BTEX, résolution : séparation d'opérateurs
[Clement *et al.*, 2000]	3D	non	3 (fixées)	Ordre 1	non	multiple	oui	Panache de solvants chlorés	RT3D module de dégradation aérobie-anaérobie des PCE et TCE

* : LEA : *Local Equilibrium Approach*, PEA : *Partial Equilibrium Approach*, Rd : retard par partitionnement, (E,K,B) : E = équilibre (Complexation, précipitation-dissolution, adsorption-désorption, échange ionique, réactions redox, réactions acide-base), K = cinétique, B = biologie, (P) : formulation de Monod du type produit, (M) : formulation de Monod du type minimum, ZNS-ZS : zone non saturée et zone saturée, NR : Newton Raphson.

TAB. 9 – *Exemples de modèles de transport réactif publiés et leurs applications*

Beaucoup d'études publiées dans la littérature traitent de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, mais un nombre plus limité concerne la modélisation numérique de sites pollués à grande échelle par ces composés.

[Clement *et al.*, 2000] utilisent le modèle de biodégradation RT3D, qui permet de calibrer deux constantes de dégradation aérobie et anaérobie pour chacun des éthènes chlorés à partir d'une zonation redox fixe imposée par l'utilisateur. *Il n'y pas de représentation dynamique de l'impact des conditions redox sur le devenir du panache ou de la disponibilité de la matière organique pour la déchloration. L'impact d'aménagements (couverture, retrait partiel de source etc...) sur le rythme de l'atténuation ne peut pas être directement testé puisque l'effet de l'aménagement sur l'environnement redox, et donc sur la dégradation, n'est pas modélisable.* Comme le soulignent [Clement *et al.*, 2000], l'objectif des travaux n'était pas de réaliser des simulations prédictives.

Le modèle Utchem [de Blanc *et al.*, 1996], dont le module de biodégradation est fondé sur la formulation de Monod est utilisé pour simuler la dégradation du TCE par cométabolisme méthanotrophe.

La plupart des modèles de transport à module chimique complexe représentent le devenir de composés organiques tels que des lixiviats de décharge ou des hydrocarbures d'origine pétrolière, leur impact sur l'état redox des aquifères et les réactions chimiques induites. Plusieurs approches adoptées dans le cadre de ces travaux de modélisation sont valorisables pour l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans un contexte de source de pollution mixte avec mise en place d'un panache réduit par oxydation de matière organique d'origine anthropique. Celles-ci permettent en effet :

- *la représentation de l'oxydation aérobie et anaérobie d'une matière organique d'origine anthropique*, notamment les représentations de l'oxydation séquentielle anaérobie avec formulation de Monod utilisées par [de Blanc *et al.*, 1996], [Schäfer *et al.*, 1998] et [Lu *et al.*, 1999]. La plupart des modèles utilisent une formulation de Monod de type produit.
  [Kindred & Celia, 1989] utilisent une formulation du minimum pour la limitation en accepteur d'électrons et appliquent deux formulations de Monod pour la représentation de substrats multiples et d'un consortium de bactéries oxydantes anaérobies et fermentatrices ;
- *la représentation simplifiée de la matière organique d'origine anthropique* utilisée dans les contextes de décharge (carbone organique dissous et particulaire) ou de contamination aux hydrocarbures multicomposantes (composés organiques volatils et non-volatils) abordée, par exemple, par [Essaid *et al.*, 1995], [Hunter *et al.*, 1998] et [Brun *et al.*, 2002] ;
- *la formulation de la réaction instantanée* présentée par [Borden & Bedient, 1986], pouvant être applicable pour l'oxydation de composés organiques facilement dégradables éventuellement présents dans une source mixte.

1.2 Modèles analytiques

Les modèles analytiques permettent de simuler le transport multi-espèces et la dégradation, dans des conditions d'écoulement et de source polluante simplifiées (écoulement unidirectionnel et permanent, milieu homogène, porosité simple, terme source constant ou Dirac). *Ces solutions permettent une première approche simplifiée de problèmes ou la vérification de la programmation de modèles numériques.* Lorsque l'on souhaite représenter des conditions hydrogéologiques

hétérogènes, des gradients verticaux de charge ou de concentration, des phénomènes transitoires (pompages, variation d'émission de source polluante dans le temps ou dans l'espace) ou la limitation de la biodégradation par divers facteurs environnementaux, un modèle numérique est nécessaire.

Deux modèles analytiques sont largement utilisés par l'US-EPA pour simuler l'atténuation naturelle des hydrocarbures d'origine pétrolière et des solvants chlorés. Ils sont basés sur la solution analytique de [Domenico, 1987] [6]. Il s'agit de :

- **Bioscreen** [ORD US-EPA, 1996], qui modélise l'atténuation naturelle d'*un* polluant par oxydation aérobie et anaérobie. Les réactions de dégradation sont instantanées [7] ou du premier ordre (dans ce cas, il n'y a pas de limitation liée aux accepteurs d'électrons).
- **Biochlor** [ORD US-EPA, 2000], qui est spécifique à l'atténuation naturelle des solvants chlorés. La solution permet de représenter la dégradation/production en chaîne avec une cinétique de dégradation du premier ordre. L'émission de la source peut diminuer. Le coefficient de retard est le même pour tous les composés. Il est possible d'imposer deux zones à taux de dégradation différents à condition que le panache en zone amont soit à l'état permanent, ce qui permet, par exemple, de représenter l'évolution d'un comportement de panache de type 1 vers un type 3.

D'autres solutions analytiques permettent de simuler des réactions de dégradation parallèles et en séries avec des cinétiques du premier ordre, de prendre en compte un facteur de retard pour chaque composé, telles que celles de [Sun *et al.*, 1999], [Bauer *et al.*, 2001], [Clement, 2001]. La solution explicite 1D de [Gouldar & Strevett, 2000] permet d'estimer les paramètres de biodégradation de la formulation de Monod, Fate5 permet également la calibration de constantes de dégradation d'ordre un à partir de données observées [Wiedemeier *et al.*, 1998].

La solution de [Bauer *et al.*, 2001] est utilisée en § 3.5, page 96 pour vérifier le modèle développé.

1.3 Contraintes associées au contexte de réhabilitation de sites pollués

Les potentialités de la modélisation ont été illustrées : les modèles d'atténuation peuvent représenter des phénomènes très complexes.

Parallèlement, l'atténuation naturelle est très spécifique au site pollué, du fait de la multiplicité des facteurs hydrogéologiques et physico-chimiques qui l'affectent et doit être modélisée sur la base de données issues du site ; les données publiées dans la littérature constituent des ordres de grandeur de référence. *Le choix du modèle d'atténuation va donc être fortement tributaire du panel de données terrain disponibles pour le calage.* Le paragraphe suivant décrit les différentes contraintes associées au contexte d'une dépollution et en quoi elles conditionnent les travaux de modélisation.

[6] Convection 1D et dispersion 3D, écoulement à l'état permanent, source polluante représentée par un plan vertical amont 2D.

[7] Principe de superposition d'un panache et d'une capacité dégradante, la solution n'est plus valide pour des facteurs de retard > 6.

1.3.1 Réponses attendues

Lors de la mise en évidence d'une contamination aux éthènes chlorés ayant un impact significatif , réglementairement, un diagnostic approfondi du site et une évaluation des risques pour la santé humaine sont réalisés pour déterminer si une réhabilitation est nécessaire. Si cela est le cas, les décideurs demandent à être orientés sur les solutions de gestion de site (travaux, traitements, restrictions d'usage) les plus adaptées au regard de la configuration de la pollution et des risques. Si l'atténuation naturelle est envisagée, elle doit être, en premier lieu, évaluée sur la base des données historiques existantes et des investigations complémentaires réalisées dans des délais et les moyens impartis à la présélection de solutions pertinentes. L'étude de l'atténuation porterait alors sur la quantification de la capacité de biodégradation, sur l'appréciation de la perénnité de l'atténuation voire sur l'étude de l'impact d'aménagements.

Compte tenu de la complexicité des mécanismes en jeu et des contraintes des sites réels, la réponse aux décideurs, en terme d'évaluation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, nécessite un modèle de transport réactif adapté, c'est à dire une représentation des phénomènes constituant un juste compromis entre la complexité de l'atténuation et le niveau de détail généralement accessible sur un site pollué.

1.3.2 Données disponibles

1.3.2.1 Données historiques

Les données historiques sont détenues par l'exploitant (pratiques associées à l'activité industrielle comme la nature des polluants ou localisation des zones sources potentielles, études éventuellement diligentées), les services techniques de l'Etat (DRIRE, DDASS, DIREN, Agences de l'Eau) et la mémoire collective.

Lorsqu'il s'agit de pollutions industrielles anciennes, la source polluante en place et à l'origine du panache est souvent mal connue (du fait de l'absence de contraintes à ce sujet dans le passé et de la succession possible de plusieurs exploitants différents sur un même site). Il y a peu de chroniques temporelles de mesures de niveaux ou de qualité de l'eau propices à l'étude de l'atténuation naturelle, à part si le site a fait l'objet d'une surveillance particulière. Les suivis sont alors souvent discontinus du fait de la destruction possible des points d'échantillonnage dans le cadre de l'évolution de l'activité ou de travaux de dépollution, de budgets discontinus, de la variation des paramètres mesurés et de l'évolution des protocoles d'échantillonnage ou d'analyse.

De plus, l'information sera essentiellement localisée dans les limites de l'exploitation.

1.3.2.2 Investigations complémentaires

Du fait de mesures historiques très souvent insuffisantes, des investigations complémentaires sont souvent effectuées sur la source et le panache en place pour satisfaire à deux objectifs principaux :

1. mener à bien l'évaluation des risques ;
2. permettre le choix d'un mode de réhabilitation satisfaisant.

La reconnaissance de la présence de phénomènes d'atténuation naturelle intervient dans le cadre de la compréhension des mécanismes de transfert des polluants pour l'étude de risques et, si cela est pertinent, au stade du choix des modalités de réhabilitation. Cependant, la reconnaissance

in situ *de l'atténuation naturelle est limitée du fait de contraintes de moyens, de temps imparti pour l'étude et d'approche par usage de l'étude de risques.*

Budget imparti proportionné aux enjeux : les montants budgetés pour les investigations sont utilisés pour cerner la pollution (localisation, identification des polluants à risque, quantification) et les voies de transfert que constituent les eaux, les sols et l'air. Les investissements associés à l'étude des voies de transfert sont valorisables pour l'étude de l'atténuation naturelle. Pour ce qui est de la caractérisation de la biodégradation, la reconnaissance initiale se limite à l'analyse de quelques paramètres indicateurs (généralement les plus simples à échantillonner) qui justifie ou non l'intérêt d'études spécifiques complémentaires dans le cadre du choix d'un mode de gestion. Lors de cette reconnaissance initiale,

- les caractéristiques minérales de la matrice solide de l'aquifère sont peu étudiées ;
- le nombre de points de prélèvements et la fréquence d'échantillonnage sont restreints ;
- les piézomètres sont généralement crépinés sur toute la hauteur de l'aquifère testé de manière à augmenter la probabilité d'intercepter un panache (et ce, d'autant plus dans un contexte de produits plus denses que l'eau) ;
- les investigations relatives à la localisation d'un panache peuvent conduire à échantillonner des zones non polluées.

Les teneurs observées sur site correspondent donc à une colonne d'eau et la stratification potentielle des eaux n'est pas accessible. Cet effet moyennant des puits est dommageable pour la reconnaissance 3D de la distribution des polluants, et brouille l'interprétation des données redox s'il y a une forte stratification verticale des eaux. En revanche, le bruit de fond physico-chimique caractéristique de l'aquifère aux environs du site est généralement bien connu du fait de l'échantillonnage de zones propres.

Contraintes de temps : les délais d'étude sont souvent trop courts pour envisager la mise en oeuvre d'un dispositif expérimental de mesure des cinétiques locales de dégradation microbienne. Il est même parfois difficile d'observer une évolution sur le long terme des concentrations mesurées, qui peuvent être masquées par les fluctuations saisonnières liées à la variation du niveau des nappes aquifères, de la température, de la sorption et de l'activité microbienne, ainsi que de l'incertitude associée aux méthodes analytiques.

Evaluation des risques tributaires des usages : les besoins de l'étude de risques peuvent conduire à modifier les protocoles d'échantillonnage pour reproduire les pratiques des populations cibles, ce qui limite la valorisation des données pour l'étude de l'atténuation naturelle. Par exemple, la simulation d'un prélèvement d'eau ponctuel par un particulier (arrosage...) peut nécessiter la mesure de la qualité des eaux souterraines sans vidange préalable du forage. Les analyses de sol peuvent être orientées sur les horizons les plus superficiels, associés à la possibilité d'ingestion ou inhalation de poussières.

En conclusion, nous insistons sur le fait que la reconnaissance d'une pollution industrielle dans un contexte réglementaire se restreint à une série d'indicateurs (quelques paramètres sur quelques forages) qui ne peuvent pas aboutir à une compréhension fine des phénomènes de l'atténuation naturelle, telle qu'elle peut l'être sur des sites expérimentaux. A ce sujet, [Rivett *et al.*, 2001] donnent une idée de ce qu'est un site expérimental : ils récapitulent l'ensemble des expérimentations réalisées sur le site de Borden, l'un des sites pollués canadiens les plus étudiés, et décrivent, en particulier, le suivi 3D d'un essai de contamination sur 500 jours, réalisé avec des multi-échantillonneurs, soit un total de plusieurs milliers de points de mesure.

Malgré un suivi historique insuffisant, le fait de connaître le bruit de fond régnant aux environs d'un site pollué, la date approximative de début de la contamination et des indicateurs de l'état redox et de la dégradation observés au temps présent (indicateurs qui intègrent toute l'histoire de la dégradation de la contamination) constituent une base déjà assez étayée pour élaborer un modèle de transport réactif. Ceci est d'autant plus valable pour les éthènes chlorés (par rapport à d'autres hydrocarbures), dont les produits de dégradation constituent une information solide pour un calage (le cis 1,2 DCE étant un indicateur biogénique et les chlorures permettant un bilan massique).

1.4 Démarche de modélisation adoptée en conséquence

Les contraintes associées à la complexicité des mécanismes de l'atténuation naturelle, au degré de connaissance d'un site pollué et au type de réponses à apporter aux décideurs, imposent une adaptation des systèmes de modélisation actuellement utilisés, de manière à disposer d'un outil d'aide à la décision opérationnel.

La démarche adoptée pour la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés consiste à ne modéliser que les mécanismes identifiés comme fondamentaux et à limiter les degrés de liberté lors du renseignement du modèle en adaptant la formulation des phénomènes au niveau de détail caractérisant le panel de données de terrain disponible.

1.4.1 Choix des mécanismes à modéliser

Les mécanismes considérés, à l'issue de l'étude bibliographique, comme fondamentaux pour la bonne représentation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères sont les suivants :

atténuation non destructive : dilution et sorption,

atténuation destructive : déchloration réductive de la chaîne complète des éthènes chlorés et oxydation des éthènes les moins chlorés.

La volatilisation n'est pas prise en compte, malgré son importance éventuelle, car elle n'est pas quantifiable sur la base de données de terrain.

En nous plaçant dans le cadre d'une calibration de cinétiques de dégradation de polluants et d'une quantification de masses dégradées sur la base de distributions de concentrations observées, nous concluons ci-dessous sur les principaux points à prendre en compte dans le développement du modèle d'atténuation des éthènes chlorés :

- *le terme source d'éthènes chlorés modélisé doit être fonction du contexte global de la pollution et du caractère non miscible des éthènes chlorés* dans la mesure où la composition du mélange polluant et les propriétés physico-chimiques des éthènes influent sur la localisation et le rythme d'émission de la source.

- Les deux modes de dégradation des éthènes chlorés sont, en premier lieu, conditionnés (en terme de localisation et d'intensité des phénomènes) par l'oxygène et les nitrates. D'autres paramètres environnementaux interviennent, moins significativement. *La zonation redox de l'aquifère, sa dynamique et son effet sur les cinétiques réactionnelles doivent donc être représentés pour que la distribution spatiale des concentrations en PCE, TCE, cis 1,2 DCE*

et CV simulée ne soit pas faussée. La modélisation de la disponibilité en oxygène et nitrates implique la représentation du carbone organique oxydable à l'origine de la consommation de ces oxydants .

– Les paramètres de perméabilité et de dispersivité gouvernent en premier lieu la dilution de la source et la localisation des composés prenant part aux réactions de dégradation. Plus la représentation des écoulements et du transport sera fidèle plus l'incertitude sur la calibration des cinétiques de dégradation des polluants et la quantification des masses dégradées sera réduite. Les apports en eau et en substances réactives ou inhibitrices peuvent provenir simultanément de l'alimentation longitudinale et transversale amont en eaux souterraines, de la recharge météorique et des rivières, c'est à dire un champ 3D. Ils sont tributaires des hétérogénéités hydrogéologiques et des anisotropies. *On opte donc pour une représentation 3D détaillée de l'hydrogéologie du site, des écoulements et du transport.*

– Les composés observés permettant le calage des écoulements ou du transport réactif (substances à comportement traceur, produits de dégradation intermédiaires ou permettant un bilan de masse) doivent être représentés.

– *La variabilité des vitesses de dégradation des différents éthènes chlorés et du carbone organique nécessite la prise en compte de réactions de dégradation de type cinétique, voire l'effet limitant associé à la disponibilité de certains réactifs.*

1.4.2 Limitation des degrés de liberté

Lors de la modélisation de l'atténuation naturelle de polluants, le recours aux données publiées dans la littérature est courant pour renseigner les paramètres qui ne peuvent pas être estimés à partir de mesures de terrain, en particulier pour les paramètres caractéristiques de l'activité microbienne [MacQuarrie *et al.*, 1990], [Borden *et al.*, 1986], et certains paramètres du transport [Essaid *et al.*, 1995]. L'intervalle des valeurs "réalistes" pour ces paramètres est assez large. Il s'ensuit une incertitude variable sur les résultats, selon la sensibilité du modèle aux paramètres en question.

Dans la mesure où l'objet de la modélisation n'est pas d'individualiser et de quantifier chaque mécanisme élémentaire intervenant dans l'atténuation naturelle, mais seulement de reproduire les grandes tendances comportementales d'un panache (dilution, sorption, dégradation) et d'accéder à la proportion de polluant dégradée, nous décidons de simplifier la représentation des mécanismes, quitte à introduire des paramètres apparents, de manière à favoriser une représentation renseignée à l'aide de données terrain.

Cette démarche doit permettre de diminuer le nombre des paramètres à renseignement plus ou moins arbitraire, de mieux contraindre les paramètres restants, et finalement de limiter les incertitudes sur les résultats de la modélisation.

La simplification peut, par exemple, amener à :
– représenter plusieurs mécanismes individuels sous la forme d'un seul mécanisme global,
– représenter plusieurs composés chimiques différents sous la forme d'une substance cumul, dont le comportement (transport, sorption et degradation) est moyenné.

Cette démarche de simplification peut intervenir dans la représentation de l'environnement redox et de certains mécanismes réactionnels, compte tenu du niveau de reconnaissance accessible dans un contexte de site pollué réel.

Cette démarche n'est pas adaptée pour les éthènes chlorés car :
- d'une part, les cinq composantes de la chaîne ne se comportent pas de la même façon vis à vis de la sorption et de la dégradation : représenter un composé moyen amènerait à distordre les comportements individuels,
- et d'autre part, ce sont les composés à risque : ils sont généralement suffisamment bien renseignés pour être représentés individuellement et nécessitent une modélisation détaillée de par leur impact sur le choix du mode de gestion du site pollué.

1.5 Conclusion

Nous avons déterminé les grandes caractéristiques nécessaires à un modèle de transport réactif pour demeurer opérationnel dans le cadre de la quantification de la dégradatation des éthènes chlorés sur un site pollué réel :

une représentation détaillée de l'écoulement et du transport, à rendre compatible avec les autres caractéristiques du modèle (l'extension géographique de la zone modélisée, la discrétisation spatiale et temporelle et nombre de substances transportées),

la représentation du site pollué de manière globale, et non une réduction des travaux de modélisation à la composante "éthènes chlorés" d'une source de contamination : l'environnent redox du site, caractéristique du comportement global du site pollué, et la source de carbone organique qui le gouverne, doivent être pris en compte, de manière à apprécier la pérennité des conditions de déchloration,

un module chimique de type cinétique, qui permet la bonne représentation de la variabilité des vitesses de dégradation des éthènes chlorés et du carbone organique complémentaire présent dans la source.

Il est donc nécessaire de disposer d'un outil qui permette la représentation simultanée :
- d'une source de carbone organique oxydable et de la réduction de l'environnement redox induite,
- et de l'impact sur la dégradation en chaîne d'autres composés.

Parmi les modèles de transport multipolluants réactif 3D recensés dans le cadre de notre revue de la littérature des modèles biogéochimiques de type (E, K, B), tels Utchem [de Blanc *et al.*, 96], TBC [Schäfer *et al.*, 1998] ou PHAST [8] [Parkhurst *et al.*, 2003], peuvent traiter la question. Le "modèle de biodégradation" RT3D pourra également lorsque la fonctionnalité permettant à l'utilisateur de choisir son schéma réactionnel sera possible.

Le modèle proposé doit permettre de simuler l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, sur la base d'un panel de données de calage assez restreint. Choisir un modèle biogéochimique reviendrait donc à utiliser un module chimique surdimensionné par rapport au besoin (en terme de nombre de composés chimiques pouvant être pris en compte et de complexicité de schéma

[8] Encore en version β

réactionnel), du fait des simplifications nécessaires pour l'application sur des sites réels.
On s'oriente donc vers l'utilisation d'un modèle de type "modèle de biodégradation" (catégorie développée en § 1.1.5, page 59). Nous détaillons dans les deux chapitres suivants le modèle simplifié proposé pour répondre à cette problématique.

Chapitre 2

Modèle proposé et discussion des simplifications

Sommaire

2.1 Système de modélisation initial 72
2.2 Terme source des éthènes chlorés 73
2.2.1 Nécessité de simplification 73
2.2.2 Caractère non miscible des éthènes et dissolution de la source . . . 73
2.2.3 Composés chlorés représentés 74
2.2.4 Sorption 74
2.2.5 Réactions de dégradation représentées et cinétiques choisies 74
2.3 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la séquence des accepteurs 75
2.3.1 Nécessité de simplification 76
2.3.2 Représentation à partir d'un seul composé, apparent (Ae^-) 76
2.4 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la matière organique 78
2.4.1 Nécessité de simplification 78
2.4.2 Généralités sur la représentation d'un carbone organique partiellement caractérisé et de sa dégradation 78
2.4.3 Représentation proposée 79
2.4.4 Modélisation du carbone minéral produit 81
2.5 Zonation de l'environnement redox dynamique : formalisme mathématique des cinétiques 82
2.6 Discussion sur l'acceptabilité des simplifications 83
2.6.1 Croissance de la biomasse négligée 83
2.6.2 Formalisme mathématique choisi pour les cinétiques de dégradation 84
2.6.3 Globalisation de la séquence d'électrons 85
2.6.4 Réoxydation des accepteurs d'électrons réduits 85
2.7 Conclusion 86

Nous présentons ici le mode de représentation des différentes composantes de l'atténuation intégrées au modèle d'atténuation des éthènes chlorés de type "modèle de biodégradation" proposé.

Dans un premier temps, nous décrivons les fonctionnalités du système de modélisation des écoulements et du transport souterrains DEDALE-3D qui sont à la base du modèle de biodégradation développé.

Le module réactif, qui a été intégré à ce système de modélisation, est caractérisé par une simplification de la formulation de certains mécanismes fondamentaux de dégradation (en comparaison avec un modèle de transport réactif biogéochimique).
Nous détaillons et justifions donc, dans un second temps, les choix effectués, qui concernent :

1. *le terme source d'éthènes chlorés,*
2. *la dynamique de la zonation rédox, et plus précisément :*
   - *la séquence des accepteurs d'électrons nécessaire à la représentation d'une zonation de l'environnement redox dynamique,*
   - *la matière organique oxydable à l'origine de la zonation de l'environnement redox,*
   - *la formulation des cinétiques réactionnelles.*

Ces choix sont orientés en fonction de l'objectif poursuivi : la quantification de la biodégradation des éthènes, par calibrage de cinétiques de dégradation sur la base de champ de concentrations observés.

2.1 Système de modélisation initial

Le modèle de transport réactif simplifié a été développé sur la base du système de modélisation DEDALE-3D, développé par Sogreah-LHF [1] et l'Electricité d'Italie [2]. DEDALE-3D permet de modéliser l'écoulement et le transport d'*un* soluté en milieu poreux. Le système de modélisation est présenté en détail en annexe E, page 265. Il a été vérifié sur la base des cas tests répertoriés par [LHF *et al.*, 1993].

DEDALE-3D a été passé en mode multi-polluant réactif, ce qui a impliqué le redimensionnement du format des données entrées (composés transportés, paramètres de l'atténuation, conditions initiales et aux limites qui y sont associées), le développement d'un module réactif et son couplage avec le système de modélisation d'écoulement - transport initial.

DEDALE-3D permet la modélisation tri-dimensionnelle transitoire de configurations des écoulements et du transport complexes. Il est possible, entre autres, d'intégrer :
- les hétérogénéités et anisotopies du sol,
- les singularités hydrauliques : puits, relations nappe - rivière, tranchées, drains, parois minces, surfaces de suintement,
- la zone saturée et non saturée du sol,
- la captivité de nappe,
- le retard du soluté (isotherme linéaire),
- la dégradation du soluté transporté par décroissance exponentielle, les intensités de la dégradation et de la sorption étant imposées de façon différentielle dans l'espace, en fonction des sols,

[1] Laboratoire d'Hydraulique de France.
[2] Centre de Recherche pour l'Hydraulique et les Structures (CRIS) de l'*Ente Nazionale per l'Energia Elettrica* (ENEL).

– des termes sources de pollution de géométrie diverses (injections ponctuelles, surfaciques ou dans un bloc de sol), d'intensité variable dans le temps et l'espace.

Certaines de ces fonctionnalités, plus spécifiques au domaine du génie civil, constituent un avantage supplémentaire lorsque l'atténuation naturelle à modéliser est couplée à d'autres modes de dépollution actifs.

La topographie et les interfaces entre couches sont entrées dans le système par l'intermédiaire d'objets 3D complexes imbriqués ou soustraits entre eux et les rivières par l'intermédiaire de polylignes. Les surfaces de contrôle des flux sont imposées selon le même principe, conjointement ou non aux objets hydrogéologiques.

L'écoulement et le transport sont résolus par approximation des équations selon la méthode des différences finies implicites sur un maillage rectangulaire irrégulier. Les systèmes d'équations linéaires sont résolus par les solveurs MPCG pour l'écoulement (Gradient Conjugué Préconditioné Modifié) et Bi-CGSTAB (Préconditionnement Jacobi) pour le transport. L'équation non-linéaire de l'écoulement est résolue selon deux niveaux d'itérations par l'algorithme de Newton-Raphson.

2.2 Terme source des éthènes chlorés

2.2.1 Nécessité de simplification

Si l'on se limite pour l'instant à la composante éthènes chlorés d'une source de contamination, deux caractéristiques comportementales importantes de ces substances doivent être considérées de manière simplifiée dans le modèle.

Leur caractère non miscible : les éthènes chlorés [3], lors de leur déversement, forment des corps d'imprégnation qui continuent à relarguer du polluant bien après l'épisode de contamination au sens strict. Malgré l'importance des phénomènes multiphasiques dans la localisation et la lixiviation de la source, les phases huiles liquide et résiduelle ne sont pas prises en compte dans le modèle, du fait de l'absence de données terrain pour renseigner ces phases et les mécanismes de passage en solution.

La dégradation écrite selon une formulation de Monod intégrant la disponibilité en réactifs ou l'inhibition : on ne dispose pas d'informations suffisantes (du point de vue de la caractérisation du substrat carboné et l'activité microbienne) pour paramétrer et caler de manière satisfaisante une formulation de Monod complète.

Les paragraphes suivants abordent les différentes caractéristiques du modèle, propres à la composante "éthènes chlorés", dont les approches simplifiées adoptées pour s'affranchir de la représentation des phénomènes multiphasiques et de la formulation de Monod.

2.2.2 Caractère non miscible des éthènes et dissolution de la source

Une approche souvent rencontrée dans les modèles de transport de soluté pour représenter les NAPL, et que nous adoptons, est de considérer que le taux d'émission de la source est conditionné par le rythme auquel les teneurs dissoutes sont évacuées du milieu. Il est alors possible d'estimer un flux permanent émis à partir de l'enveloppe de sol imprégné, de données sur le rythme de lessivage de la source et des concentrations dissoutes maximales observées ou des

[3] Voire d'autres composantes du carbone organique d'une source.

solubilités effectives calculées. La durée de vie de la source est ensuite déduite du flux et de la masse polluante estimée sur site. La dégradation du corps d'imprégnation lui-même peut également être représentée en affectant une cinétique de dégradation à la masse de polluant pouvant potentiellement être émise.

Cette approche permet de limiter l'impact de la simplification du problème multiphasique à la phase dissoute uniquement : les aspects complexes d'échanges multiphasiques sont indirectement pris en compte en dimensionnant le terme source sur le résultat de la dissolution des différentes phases non miscibles observables sur le terrain.

Mais, cette représentation simplifiée ne permet pas de réaliser des simulations prédictives : en effet, dans la mesure où la composition complète d'une source et les échanges interphasiques sont mal caractérisés dans un contexte de site pollué réel, il est difficile de prédire le passage en solution différentiel des composants de la source et l'évolution progressive de la composition de la source induite. Ceci qui peut avoir une incidence sur la pérennité de phénomènes d'atténuation sur le long terme.

2.2.3 Composés chlorés représentés

Les composés :

PCE	tétrachloréthylène,
TCE	trichloréthylène,
cis 1,2 DCE	cis 1,2 dichloréthylène,
CV	chlorure de vinyle,
Cl	chlorures.

sont individuellement transportés et renseignés en termes de sources, de sorption, de type de réactions de dégradation, de stoechiométrie et de cinétiques spécifiques. Deux autres composés interviennent : le CO_2, produit par oxydation des éthènes chlorés peu halogénés et l'éthène produit par déchloration réductive du CV, qui est intégré à un composé représentant le carbone organique complémentaire aux éthènes chlorés individuellement représentés, appelé ici "CO" (voir § 2.4, page 78).

2.2.4 Sorption

La sorption des éthènes chlorés est représentée par le biais d'isothermes linéaires (formulation à la fois facile à mettre en oeuvre et adaptée).

Les composés sorbés sont dégradés au même rythme que les composés dissous. Un coefficient de retard est affecté pour chaque sol et pour chaque substance.

2.2.5 Réactions de dégradation représentées et cinétiques choisies

On ne représente que les réactions de dégradation qui ont un impact significatif sur l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, c'est à dire la déchloration réductive en milieux ferro-, sulfato-réducteur, et méthanogénique et l'oxydation en milieu aérobie et *μaérobie* (on utilise ce terme pour désigner un milieu déprimé en oxygène, mais où les nitrates sont encore présents [Atteia & Franceschi, 2001]).

On appellera par la suite et par abus de langage "milieu anaérobie" la plage de ferro-, sulfato-réduction, et méthanogénèse.

$$\underbrace{PCE \rightarrow TCE + Cl^- \rightarrow DCE + 2Cl^- \rightarrow CV + 3Cl^- \rightarrow CO + 4Cl^-}_{\textit{déchloration réductive en milieu anaérobie (absence d'oxygène et de nitrate)}}$$

$$\underbrace{DCE \rightarrow CO_2 + 2Cl^- \qquad CV \rightarrow CO_2 + Cl^-}_{\textit{oxydation en milieu aérobie et } \mu\textit{aérobie)}}$$

Les vitesses des réactions microbiennes sont, par nécessité de simplification, approchées par deux cinétiques d'ordre un différentes (voir § 1.1.3.3.2, page 56), conditionnées par l'appartenance à la zone aérobie/μaérobie ou à la zone anaérobie complémentaire : chaque polluant est donc caractérisé par deux cinétiques de disparition différente en fonction de la présence ou non de l'oxygène et des nitrates. Il en est de même pour les stoechiométries des réactions de dégradation.

Les réactions de fermentation et le transfert d'hydrogène inter-espèces, qui gouvernent en partie la vitesse de déchloration et d'oxydation, ne sont pas représentées. *Les effets de concentration limitante ou les effets inhibiteurs ne sont pas intégrés formellement dans la cinétique réactionnelle.*

Les effets de concentration limitante sont en partie pris en compte lors du calibrage des cinétiques, réalisés sur les distributions de concentrations observées car l'effet inhibiteur de l'oxygène et des nitrates sur la déchloration est représenté (voir la modélisation de l'environnement redox décrite ci-dessous).

Les cinétiques du premier ordre, calibrées sur la base des données terrain, peuvent globaliser des réactions de dégradation de types directe et cométabolique si elles ne sont pas différentiables. Les réactions de cométabolisme jouant un rôle *a priori* peu important, il n'y a pas de formalisme mathématique spécifiquement développé [4] pour ce type de réactions. Si le cométabolisme aérobie du TCE est pris en compte, c'est sur la base d'une cinétique du premier ordre.

2.3 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la séquence des accepteurs d'électrons

Deux points apparaissent importants, en terme d'environnement redox, pour la bonne représentation de la dégradation des éthènes chlorés :

1. la distinction des états redox favorables ou défavorables à la déchloration des éthènes chlorés,
2. et la représentation du carbone organique oxydable conditionnant l'existence d'un milieu réduit, et dont l'épuisement progressif est susceptible de remettre en cause l'efficacité de la déchloration.

Ce paragraphe aborde le premier point.

[4] Qui nécessiterait la modélisation de substrats primaire et secondaire.

2.3.1 Nécessité de simplification

La déchloration des éthènes est possible à partir du moment où l'oxygène et les nitrates sont absents du milieu, et d'efficacité croissante au fur et à mesure que le panache est plus réducteur.

La modélisation géochimique de la zonation redox généralement utilisée consiste à transporter et faire réagir individuellement de multiples composés :

1. les six accepteurs d'électrons constituant la séquence naturellement observée dans le milieu souterrain, de l'oxygène dissous à l'accepteur terminal CO_2, et les éthènes chlorés,
2. les accepteurs réduits présents dans le milieu naturel,
3. et les différents donneurs d'électrons à l'origine de leur réduction.

Les réactions de dégradation des éthènes chlorés sont conditionnées par la composition du milieu en accepteurs et en donneurs d'électrons et les différentes réactions redox possibles.

Pour que la séquence en accepteurs d'électrons soit renseignée, il faudrait assurer une caractérisation analytique de l'environnement redox complet sur le terrain, ce qui implique une mesure 3D des concentrations, une délimitation précise des zones anaérobies d'un panache, et la quantification des accepteurs d'électrons à l'état oxydé ou réduit constitutifs de la matrice solide de l'aquifère. Comme cela a été détaillé § 1.3.2.2, page 65, on ne dispose pas de cette précision sur un site pollué classique.

En l'absence de données de calage, la modélisation détaillée de la séquence d'accepteurs d'électrons anaérobies s'avère très hasardeuse. On choisit donc de modéliser les différents états redox anaérobies de façon globalisée : la séquence classique des six accepteurs d'électrons est réduite à seulement deux états redox complémentaires, choisis par l'utilisateur. Ici il s'agira :

- de la zone "aérobie / μaérobie" (O_2 et/ou NO_3^- présents), défavorable à la déchloration réductive des éthènes chlorés,
- et de la zone "anaérobie", compatible avec la déchloration.

2.3.2 Représentation à partir d'un seul composé, apparent (Ae^-)

La simplification de la variabilité des états redox de l'aquifère à deux zones permet de représenter notre problématique sur la base d'un composé unique "$\underline{Ae^-}$", correspondant à une capacité oxydante.

Dans le cadre de la biodégradation des éthènes chlorés, ce sont les accepteurs d'électrons O_2 et NO_3^- qui sont représentés, par ce composé apparent Ae^- [5]. $\underline{Ae^-}$ peut être présent en bruit de fond dans le milieu souterrain, transporté, dégradé, alimenté par les différentes recharges (eaux souterraines, eau météorique, rivière), comme n'importe quel autre substance représentée dans le modèle.

Par simplification, le réservoir d'accepteurs d'électrons correspondant à la plage redox complémentaire à Ae^- (ici les sulfates, fer, manganèse, CO_2 dissous et solvants chlorés) n'est pas représenté quantitativement, à l'exception des éthènes chlorés. En effet, celui-ci n'est pas indispensable dans la mesure où ces accepteurs ne sont pas en quantité limitante pour les réactions

[5] Par commodité, le paramètre est retranscrit dans le modèle sous la forme d'un équivalent oxygène.

de dégradation.

Ae^- permet de représenter le caractère dynamique de la zonation redox.

1. Il est consommé par oxydation de la matière organique oxydable présente dans le milieu (d'origine naturelle ou anthropique), et dont la représentation est détaillée au § 2.4 suivant. Si le milieu n'est pas suffisamment réalimenté en Ae^- (essentiellement grâce au transport d'eaux chargées en Ae^- en provenance de l'amont hydraulique), la concentration en Ae^- diminue. Lorsque Ae^- est épuisé, on passe dans la plage redox complémentaire, associée aux accepteurs d'électrons du milieu anaérobie, compatible avec la déchloration réductive.

2. Si la matière organique facilement oxydable est épuisée, ou si la réalimentation est augmentée pour une raison quelconque, le milieu redevient aérobie/μaérobie et la déchloration est stoppée.

L'effet transitoire intervient donc essentiellement lors de l'installation ou la régression d'un panache de matière organique facilement oxydable et lorsque les conditions environnementales sont perturbées (modification de la recharge, mise en place d'une solution de réhabilitation active, par exemple).

La présence ou l'absence du composé apparent Ae^- permet de représenter, dans le temps et dans l'espace, l'appartenance à l'une ou l'autre des deux zones respectivement défavorable ou favorable à la déchloration réductive des éthènes chlorés ou à l'oxydation rapide. Un statut redox est attribué à chacune des mailles du domaine modélisé, en fonction de la concentration Ae^-. Ceci permet de rendre effectives ou non les réactions tributaires de l'environnement redox, mais dont la cinétique réactionnelle, par simplification, n'est pas une fonction d'Ae^-. C'est le cas de la déchloration réductive, caractérisée par des cinétiques du premier ordre alors que Ae^- est inhibiteur de la réaction.

La consommation de la capacité oxydante (essentiellement aérobie) par la réoxydation de composés minéraux réduits n'est pas prise en compte (la majeure partie de ces composés réduits n'étant pas modélisés).

Cette approche globalisée de l'environnement redox est assez bien adaptée à la dégradation des éthènes chlorés puisque les deux phénomènes de dégradation des éthènes chlorés, déchloration réductive des composés très chlorés et oxydation des composés faiblement chlorés, sont (grossièrement) caractérisées par la même limite redox.
Son avantage principal est de pouvoir simuler le caractère transitoire de la zonation redox, tout en s'affanchissant de la prise en compte de la séquence des accepteurs d'électrons dans son intégralité et du renseignement des paramètres associés : on se limite à la représentation de la "transition" redox la plus importante, en cohérence avec les objectifs de la modélisation fixés précédemment.
Cette zonation redox a une réelle signification, puisqu'elle est issue d'une représentation mécaniste de la consommation de la capacité oxydante (modélisation d'une dégradation observée) et peut être évolutive d'un pas de temps à l'autre. La représentation est en cela plus satisfaisante qu'une zonation redox imposée fixe, qui nécessite une très bonne connaissance de la distribution spatiale en oxygène et nitrates et qui ne permet pas l'évaluation de la pérennité de conditions de dégradation sur la base des flux d'éthènes chlorés et de carbone organique oxydable émis.

2.4 Zonation de l'environnement redox dynamique : globalisation de la matière organique oxydable à l'origine du panache réduit

La globalisation de l'environnement redox proposée est fondée sur une simplification de la représentation :

1. de la séquence des accepteurs d'électrons,
2. mais aussi du carbone organique oxydable (autre que les éthènes chlorés) à l'origine de la consommation des oxydants oxygène et nitrates et de l'installation d'un panache réduit.

La modélisation de ce carbone organique oxydable nécessite de représenter d'autres composés que les éthènes chlorés et peut, à l'extrême, demander la prise en compte d'un panache polluant dans son intégralité.

2.4.1 Nécessité de simplification

Si les composés à risque ne constituent qu'une part de la matière organique d'origine anthropique déversée sur le site, il est possible que la composition de la partie complémentaire de la masse organique oxydable par les micro-organismes ne soit pas caractérisée avec précision (non recherchée lors des investigations sur site puisqu'elle ne constitue pas, normalement, une source de risque pour la santé humaine).

Selon le degré de caractérisation de la source de carbone organique oxydable associée à l'abaissement de l'état redox de l'aquifère, et le comportement de ses constituants, différents niveaux de détail doivent donc être envisagés pour la représentation du carbone organique :

- la formulation moléculaire détaillée si les constituants de la source sont suffisamment caractérisés [Prommer *et al.*, 2002] et nécessitent, pour des raisons comportementales (caractéristiques de sorption et dégradation différentes), une représentation individuelle,
- la représentation sous la forme de fractions plus globales, en regroupant des composés ayant un comportement similaire sous forme d'une seule substance équivalente, représentation utilisée lorsque le carbone organique est peu renseigné et/ou pour limiter le nombre de substances à transporter et dégrader.

Il est à souligner que lorsque la composition d'une source de carbone organique est mal caractérisée, sa représentation simplifiée sous la forme d'un composé global pose des problèmes de renseignement des paramètres de l'atténuation tels que le facteur de retard, la stoechiométrie de la dégradation ou l'estimation de la masse source en place. Les problématiques de masse disponible dans la source et de renseignement des paramètres d'atténuation sont développées dans le cadre du cas d'application (partie III, § 3.2.9, page 188).

2.4.2 Généralités sur la représentation d'un carbone organique partiellement caractérisé et de sa dégradation

La problématique du mode représentation et de formulation de la dégradation de la matière organique (de manière globale) intervient dans différents domaines scientifiques, tels que l'étude des lixiviats de décharge, mais aussi la modélisation de la diagenèse précoce des sédiments [Berner, 1980] ou de la qualité des eaux superficielles (rivière ou lac) [Billen *et al.*, 1998].

Dans le cadre de la modélisation de lixiviats de décharge, la source de carbone organique est le plus souvent idéalisée sous la forme CH_2O [Keating & Bahr, 1998], [Brun *et al.*, 2002]. Les matières organiques sous formes dissoute et particulaire peuvent être représentées [Hunter *et al.*, 1998]. Les formulations de la dégradation sont variables selon la prise en compte ou non de la croissance bactérienne, de consortiums.

Référence	**Formulation de la dégradation du carbone organique**	**Commentaires**
[Keating & Bahr, 1998]	$CH_2O + H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4e^- + CO_2(g)$	Oxydation de la matière organique
[Hunter *et al.*, 1998]	$(CH_2O)_{a_i}(NH_3)_{b_i} \longrightarrow a_iCO_2 + b_iNH_4^+ - a_1H_2O + (4a_i - b_i)H^+ + 4a_ie^-$	Prise en compte du cycle de l'azote
[Brun & Engesgaard, 2002]	$10CH_2O + NH_4^+ + 7H_2O \longrightarrow C_5H_7O_2N + 5CO_3^{2-} + 31H^+ + 20e^-$	Prise en compte de la croissance bactérienne sur le substrat

Selon sa propension à passer en solution et être dégradée par les micro-organismes, la source de matière organique peut être scindée en plusieurs fractions de matière organique de réactivités différentes [Essaid *et al.*, 1995], [Hunter *et al.*, 1998].
Le modèle "multi G" proposé par [Berner, 1980] fait intervenir une quantité de matière organique (G) constituée de la somme de plusieurs groupes (G_i) de réactivité décroissante, chacun se dégradant selon une cinétique d'ordre un :

$$\frac{dG_i}{dt} = -\lambda_i.G_i$$

$$\frac{dG}{dt} = -\sum_{i=1}^{n} \lambda_i.G_i$$

Dans la pratique, trois groupes, rapidement dégradable, lentement dégradable et réfractaire, sont utilisés.

2.4.3 Représentation proposée

Les composés transportés dans le cadre de la modélisation de la dynamique de l'environnement redox sont les suivants :

Ae^-	acceptréaliser lun caseurs d'électrons,
CO_b	carbone organique facilement biodégradable,
CO_{db}	carbone organique difficilement biodégradable,
CO_2	carbone minéral d'origine organique (réellement sous forme d'anhydride carbonique et d'hydrogénocarbonates).

On utilise, pour représenter la source et le panache de composés organiques associés aux éthènes chlorés, un fractionnement dérivé des paramètres capacitifs constitués par les carbone organique total (COT), demande chimique en oxygène (DCO) et demande biologique en oxygène (DBO) mesurés sur les sols et les eaux.

Ces paramètres sont facilement accessibles [6] et permettent une bonne appréciation des quantités de carbone organique oxydable rapidement naturellement en milieu aérobie et le carbone organique lentement oxydable. Le fractionnement de la matière organique en groupes de réactivités différentes imposé sur cette base constitue donc un mode de représentation :

[6] Ils constituent des paramètres analysés couramment dans le cadre de la réglementation des émissions des eaux résiduaires (Arrêté 2/02/98).

- plutôt fidèle des spécificités du site pollué étudié,
- particulièrement adapté à la modélisation de la limite entre les deux zones défavorable et favorable à la déchloration réductrice des éthènes chlorés, caractérisée par la consommation des accepteurs d'électrons les plus énergétiques O_2 et NO_3^-.

La DBO classiquement analysée est la DBO à cinq jours, alors qu'il faudrait ici utiliser des mesures de DBO ultime (qui nécessite des délais d'analyse plus longs). Il peut être envisagé, si seules des données de DBO_5 sont disponibles, d'effectuer une correction des valeurs sur la base de l'écart observé sur les eaux résiduaires urbaines (DBO_5 = 70% DBO ultime). Il faut néanmoins souligner que la mesure de la DBO peut être altérée par la présence de composés réduits minéraux (NH_4^+, Fe^{2+}, HS) dans l'échantillon.

On distingue ainsi deux fractions représentant le carbone organique rapidement oxydable en milieu aérobie et le carbone organique lentement oxydable :

le composé CO_b correspond à la fraction de matière organique potentiellement associé à la DBO mesurée au droit de la source polluante et dans le panache ;

le composé CO_{db} correspond, lui, à la fraction de carbone organique plutôt réfractaire à une oxydation rapide dans des conditions naturelles, c'est à dire associé au terme [DCO - DBO].

Dans le cadre de nos travaux, la part du carbone organique constituée par les éthènes chlorés (modélisés individuellement) doit être soustraite lors du calcul de ces fractions : on passe donc de la formulation :

$$CO = CO_b + CO_{db}$$

à :

$$CO' = CO_b + CO'_{db} = CO_b + (CO_{db} - \textit{éthènes en équ C})$$

De même, on utilise DCO', correspondant à la DCO auquelle a été soustraite la demande chimique en oxygène générée par les éthènes chlorés. Par souci de clareté, on utilise par la suite CO et DCO au lieu de CO' et DCO', en gardant en mémoire que les éthènes chlorés sont exclus des termes propres à la représentation du carbone organique.

On arrive donc à une formulation de la dégradation du carbone organique du type :

$$\frac{[CO]}{[CO_0]} = \left(\frac{DBO}{DCO}\right).e^{-\lambda_{CO_b}t} + \left(1 - \frac{DBO}{DCO}\right).e^{-\lambda_{CO_{db}}t} \tag{2.1}$$

avec λ_{CO_b} la cinétique de dégradation du premier ordre du CO rapidement oxydable $[T^{-1}]$;
$\lambda_{CO_{db}}$ la cinétique de dégradation du premier ordre du CO lentement oxydable $[T^{-1}]$;
$\frac{DBO}{DCO}$ la fraction de CO rapidement oxydable ;
$[CO_0]$ la quantité initiale $[M.L^{-3}]$;
$[CO]$ la quantité au temps t $[M.L^{-3}]$.

On peut envisager de faire varier le rapport $\frac{DBO}{DCO}$ caractéristique d'une source au fur et à mesure du temps d'émission si un effet "chromatographique" (dissolution différentielle des composés) est observable au droit de la source. Selon le cas de figure, il est également possible d'ajouter d'autres fractions (compartiment de matière organique naturelle du sol, ou de carbone organique réfractaire à la dégradation par exemple).

La relation stoechiométrique entre la consommation du carbone organique et la consommation de Ae^- associée est fondée sur le rapport $\frac{COT}{DCO}$ mesuré sur site.

La dégradation du carbone organique oxydable ainsi modélisée permet de reproduire précisément le lieu de déchloration possible des éthènes chlorés et d'évaluer la perennité des conditions de déchloration.

2.4.4 Modélisation du carbone minéral produit

Compte tenu de la représentation simplifiée de la séquence d'accepteurs d'électrons, les accepteurs réduits ne sont pas représentés. La modélisation de la production de carbone minéral par biodégradation paraît être le moyen le plus simple, dans notre contexte, pour calibrer l'intensité de la dégradation anaérobie du carbone organique, et par la même, la durée de vie de la source de carbone organique qui conditionne des conditions de déchloration favorables.
La proportion de carbone minéral produit par la dégradation du carbone organique, est donc également représentée afin de mieux contraindre le modèle.

2.4.4.1 Approximation effectée

La teneur en carbone minéral total dissous dans les eaux souterraines résulte de plusieurs phénomènes :

1. il est produit par fermentation et oxydation du carbone organique d'origine naturelle ou anthropique,
2. il est consommé par respiration méthanogénique,
3. il est produit lors de la dissolution avec la calcite solide ($CaCO_3$), constitutive de certains aquifères, par l'eau souterraine chargée en CO_2 (la calcite est considérée comme un réservoir infini dans les aquifères tels que la craie ou les formations alluviales associées).

Dans le modèle, il est choisi de représenter la minéralisation complète du carbone organique (CO_b, CO_{db}) en CO_2 sous la forme d'une seule réaction de dégradation : *les mécanismes de fermentation et de respiration méthanogène ne sont pas représentés et la minéralisation du carbone organique est calibrée sur la proportion de carbone minéral d'origine organique observée dans le milieu* (l'évaluation de cette proportion à partir des données de carbone minéral total est abordée ci-dessous).

Pourtant, le bilan de production-consommation de CO_2 par les réactions de fermentation et de respiration méthanogène n'est pas neutre [Billen, 2003]. Nous négligeons ces phénomènes et considérons, par approximation, que le carbone minéral d'origine organique observé reflète la quantité de CO_2 produite par oxydation aérobie et anaérobie du carbone organique.

2.4.4.2 Evaluation de la proportion de carbone minéral du milieu d'origine organique : nécessité d'une prise en compte de la dissolution de la calcite

Le phénomène de dissolution de la calcite est pris en compte dans le calage du panache de carbone minéral produit sans être représenté formellement. La cinétique de biodégradation est calibrée en faisant correspondre les maxima de CO_2 simulés par le modèle avec les maxima de carbone minéral d'origine organique observés sur site, au droit des zones de fortes dégradation.

Le maxima de carbone minéral d'origine organique observé est estimé *indépendamment* du modèle à partir des données de qualité d'eau.

La déduction de la part du carbone minéral d'origine organique du carbone minéral dissous total observé peut être réalisée selon deux hypothèses différentes :

soit le compartiment des eaux souterraines est considéré comme milieu fermé : c'est l'hypothèse la plus couramment utilisée. La teneur en carbone minéral total (espèces $H_2CO_3^*$, HCO_3^- et CO_3^{2-}) est considérée comme constante en un point et la dissolution de la calcite s'équilibre instantanément avec les réactions de biodégradation. Une partie de carbone minéral produit par biodégradation est sous la forme d'hydrogéno-carbonates, voire de carbonates. Il faut donc ajouter cette proportion aux mesures de $H_2CO_3^*$ réalisées.

Soit le compartiment des eaux souterraines est considéré comme milieu ouvert : cette hypothèse est proposée par [Stumm & Morgan, 1981]. Elle correspond à une émission stationnaire de CO_2 gazeux par les micro-organismes dans le compartiment des eaux souterraines : le réservoir de CO_2 émis est considéré comme infini, comme l'est le carbone atmosphérique dans le cadre de l'équilibre d'une eau de surface avec l'atmosphère. Dans ce cas, le carbone minéral produit correspond à la teneur de $H_2CO_3^*$ mesurée dans les eaux.

Le calcul sera ici réalisé sur la base de l'hypothèse de milieu fermé.

2.5 Zonation de l'environnement redox dynamique : formalisme mathématique des cinétiques de dégradation du carbone organique oxydable

Comme cela a été dit précédemment, la méthode la plus satisfaisante pour représenter l'environnement redox est de représenter la séquence des six accepteurs d'électrons. La consommation de chacun des accepteurs est alors liée à l'activité d'une population bactérienne spécifique, représentée par une formulation de Monod faisant intervenir les facteurs limitants liés à la disponibilité en substrat, accepteur et à la présence d'inhibiteurs.

Dans le cadre de notre modèle simplifié, la séquence d'accepteurs d'électrons est globalisée et, comme pour la dégradation des éthènes chlorés, les informations disponibles sont insuffisantes pour paramétrer et caler de manière satisfaisante une formulation de Monod pour le composé équivalent à O_2 et NO_3^-.

De la formulation de Monod, on retient essentiellement le mode de représentation de la limitation de la dégradation d'un substrat faisant intervenir la disponibilité d'une seconde espèce. Celui-ci est en effet essentiel pour simuler la dégradation du carbone organique oxydable limitée par la disponibilité de l'oxygène et des nitrates, et reproduire la limite entre les zones favorables et défavorables à la déchloration réductive des éthènes. La population microbienne, les effets limitants lié à la toxicité et la disponibilité de nutrients pouvant intervenir dans la dégradation du carbone organique oxydable ne sont pas représentés.

La formulation proposée est construite sur la base d'une combinaison entre :
- la formulation du minimum de l'expression de Monod (voir l'équation complète 1.2, § 1.1.3.3.1, page 54),

– et la formulation de la réaction instantanée proposée par [Borden & Bedient, 1986] (voir § 1.1.3.3.3, page 57)

et écrites ci-dessous pour le subtrat (CO) et l'accepteur d'électrons (Ae^-) considérés. La croissance de la biomasse et l'existence de facteurs d'inhibition sont négligés. On utilise donc une formulation de Monod *très* simplifiée : sans croissance, sans facteurs d'inhibition et approchée par une relation d'ordre un.

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = -MIN\left(\lambda_{CO}C_{CO}, Y_{\frac{CO}{Ae^-}}\lambda_{Ae^-}C_{Ae^-}\right)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = -MIN\left(C_{CO}, Y_{\frac{CO}{Ae^-}}C_{Ae^-}\right)$$

C'est à dire : $$\boxed{\frac{dC_{CO}}{dt} = -MIN\left(\lambda_{CO}C_{CO}, Y_{\frac{CO}{Ae^-}}C_{Ae^-}\right)}$$

La consommation de Ae^- associée est déduite par stoechiométrie. Cette expression permet de dégrader le carbone organique suivant une cinétique du premier ordre lorsque Ae^- n'est pas en concentration limitante et dans la cas contraire de dégrader CO dans les limites de Ae^- disponible (on épuise la concentration présente dans la maille).

L'approximation de la formulation de Monod à une relation du premier ordre est utilisée hors de son champ d'application puisque celle-ci est acceptable uniquement lorsque les concentrations en substrat sont faibles, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on souhaite simuler l'apparition d'un panache réduit. L'acceptabilité de la simplification est discutée ci-dessous.

2.6 Discussion sur l'acceptabilité des simplifications

Nous abordons les simplifications que nous jugeons comme les plus sensibles :
– la non représentation de la croissance microbienne,
– la représentation de la biodégradation par une simplification de la cinétique de Monod,
– la globalisation de la zonation redox,
– la réoxydation des accepteurs réduits.

2.6.1 Croissance de la biomasse négligée

Les populations bactériennes ne sont pas suffisamment étudiées sur un site pollué réel pour être représentées. Ceci équivaut à considérer la population bactérienne stable alors que la croissance microbienne peut avoir un effet sur les cinétiques de dégradation, dans un premier temps au moment de l'adaptation des micro-organimes parallèlement à l'installation de la pollution et de la colonisation progressive du milieu, puis au cours de sa stabilisation dans le milieu, et finalement de sa régression. La simplification du temps de la colonisation à une adaptation immédiate est la plus dommageable, dans la mesure où il semble entériné, qu'une fois la pollution installée, la biomasse atteint rapidement un équilibre, essentiellement conditionné par la vitesse d'alimentation en réactifs (accepteurs d'électrons, produits de fermentation).

La non prise en compte du temps d'adaptation des populations microbiennes, correspondant à quelques années, est à relativiser en fonction de la configuration de la pollution étudiée : lorsque l'on s'intéresse au devenir de panaches sur le très long terme, voire lorsque la contamination à

l'origine des panaches est ancienne ou mal connue et que l'on ne peut pas la dater à quelques années près, la simplification est acceptable.

2.6.2 Formalisme mathématique choisi pour les cinétiques de dégradation

Les cinétiques de biodégradation ne sont pas représentées par l'écriture la plus satisfaisante, la formulation non linéaire de Monod, mais par son approximation à une relation du premier ordre, utilisée hors de son champ d'application.

Cette simplification semble être une importante source d'erreurs principalement dans deux cas de figures :

1. lorsque la constante de dégradation est calculée sur la base des paramètres microbiens de la formulation de Monod,
2. lorsque la cinétique du premier ordre est utilisée pour représenter des cinétiques de dégradation rapide qui nécessitent la prise en compte de facteurs limitants.

Comme cela l'a déjà été expliqué § 1.1.3.3.2, page 56, le fait de calibrer les constantes de dégradation du premier ordre sur des données observées (distributions de concentrations), plutôt que de les calculer à partir des paramètres de Monod, minimise les erreurs associées à une application hors champ de l'approximation de la cinétique de Monod. Ceci étant notre cas, la simplification est donc moins dommageable.

Par ailleurs, la limitation liée à la disponibilité de réactif ou à la présence d'inhibiteur est en partie représentée. Deux principaux facteurs ont préalablement été mis en évidence :

1. le rôle de l'absence de l'oxygène et des nitrates pour l'oxydation aérobie/μaérobie ou leur présence pour la déchloration réductive,
2. le rôle du substrat H_2 sur l'intensité de la déchloration réductive dans la zone anaérobie.

La distribution en oxygène et nitrates constitue la limitation quantitativement la plus importants (c'est à la fois la plus limitante et la plus généralisée au sein du panache). Elle est prise en compte :

- soit en intégrant formellement la concentration limitante au calcul de la dégradation, pour le cas de la dégradation du carbone organique oxydable associé aux éthènes chlorés,
- soit en affectant deux valeurs différentes à la constante du premier ordre selon l'état aérobie/μaérobie ou anaérobie de la maille.

Le rôle d'H_2 n'est pas intégré au modèle, car la simulation de cette concentration, résultant de transferts inter-espèces, implique de nombreux paramètres difficiles à renseigner sur la base de données de terrain. La variabilité possible de l'intensité de la déchloration réductive au sein de la zone anaérobie (ceci est un moindre mal - l'absence de déchloration en milieu aérobie/μaérobie est effectivement représentée) n'est donc pas reproduite par le modèle : pour chaque composé, une seule cinétique de la déchloration réductive *moyenne* est calibrée pour la zone anaérobie. Ceci une des principales limites de l'approche.

Si, dans certaines zones des panaches, d'autres effets limitants (toxicité liée à de fortes concentrations en substrat ou autres polluants, déprime en nutrients) jouent un rôle plus important que la limitation liée à la disponibilité en oxygène et nitrates, ceux-ci ne sont pas distingués lors

du calibrage des cinétiques d'ordre un sur ces zones, qui va donc les intégrer. Cela engendrera donc une distorsion de la dégradation simulée dans les zones où ces effets limitants n'existent pas.

2.6.3 Globalisation de la séquence d'électrons

La zonation de l'environnement redox en six états distincts est réduite à deux zones renseignées par un seul paramètre.

Cela a plusieurs types de conséquences.

1. La simplification engendre la suppression de certaines variables (telles que les accepteurs d'électrons non représentés et les accepteurs réduits), qui constituent dans le cadre de la modélisation de réactions redox, la principale garantie du bon calage du modèle et de la cohérence des résultats obtenus avec le terrain.
   Dans notre modèle, les réactions d'oxydation du carbone organique en milieu aérobie/μaérobie sont contraintes par le paramètre Ae^-. La représentation du carbone minéral produit dans les deux zones redox permet de contraindre la dégradation par oxydation anaérobie et celle des cis 1,2 DCE, CV et Cl^-, la déchloration réductive, ce qui permet de limiter l'impact de la simplification.
2. Pour chaque composé transporté, la cinétique d'ordre un calibrée pour chacune des deux zones aérobie/μaérobie et anaérobie représentées correspond à plusieurs états redox différents : c'est donc une cinétique apparente qui lisse la variabilité des cinétiques de dégradation propres à chaque état redox.
   Ceci peut avoir un impact sur les résultats (intensité et localisation de la disparition ou l'apparition de composés) quand les comportements spécifiques aux états redox globalisés sont très différents et quand le composé constitue un facteur de risque important, comme le chlorure de vinyle.
   L'impact de la globalisation est limité dans la mesure où la limite entre les deux plages redox représentées est choisie de manière à éviter le principal travers de l'approximation de la dégradation par une constante de dégradation : la représentation par un unique coefficient apparent moyen de la dégradation et de la non-dégradation d'un composé à l'échelle d'un panache couvrant différentes zones à comportements très différents.
3. On ne connaît pas les cinétiques réactionnelles individuelles propres à chacun des états redox : les moyennes calibrées pour les deux plages représentées sont majoritairement caractéristiques des états redox prédominants dans le panache à la date associée à la calibration. Or, selon les phases d'installation, de stabilisation ou de régression d'un panache, le milieu peut transiter par l'ensemble des états redox naturels. Les cinétiques calibrées sur une phase donnée de la progression du panache sont donc peu utilisables dans le cadre de calculs prospectifs sur d'autres phases.

2.6.4 Réoxydation des accepteurs d'électrons réduits

La vitesse des réactions de réoxydation est souvent relativement lente par rapport aux réactions microbiennes. De plus, le phénomène a essentiellement lieu en bordure de panache, à la transition de la zone aérobie/anaérobie : les composés réduits sont donc réoxydés dans une zone où les oxydants O_2 et NO_3^- deviennent rapidement peu limitants. La réoxydation des espèces réduites a donc un faible impact sur la distribution des O_2 et NO_3^- sur la majeure partie du

panache, et donc sur les phénomènes de dégradation des éthènes chlorés.

La non prise en compte du phénomène est ainsi peu pénalisante en aval du panache : elle engendre essentiellement une légère distorsion des cinétiques de dégradation calibrées pour le carbone organique et/ou une mauvaise représentation simultanée des panaches de carbone organique, carbone minéral d'origine organique et d'Ae^-.
Par contre, en amont d'un panache en régression, la présence d'accepteurs d'électrons réduits rémanents (témoins d'un milieu réducteur dans le passé, tels le fer réduit ou les sulfures précipités) peuvent favoriser le passage à l'état anaérobie du milieu, ceci en l'absence de carbone organique oxydable. Pour les cas où le phénomène de réoxydation joue un rôle significatif sur la distribution des espèces O_2 et NO_3^-, il doit être intégré dans le modèle.

2.7 Conclusion

Un modèle simplifié de quantification de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, opérationnel dans un contexte d'aide à la gestion de sites pollués réels, a été proposé.

Il permet de prendre en compte les principaux facteurs du devenir des éthènes chlorés. Ainsi, la limite entre les états redox favorables ou défavorables à la déchloration des éthènes chlorés et l'épuisement progressif du carbone organique oxydable conditionnant l'existence d'un milieu réduit sont représentés.

De nombreuses simplifications ont été réalisées de manière à limiter le nombre de paramètres non renseignés par des données de terrain et au final mieux contraindre les paramètres de calibrage d'intérêt.

De par les simplifications nécessaires, l'approche est caractérisée par des limites d'incidence variée. Les simplifications les plus dommageables du modèle proposé consistent en la globalisation :
- des états redox de ferro- et sulfato-réduction, et de méthanogenèse,
- du carbone organique oxydable complémentaire des éthènes chlorés.

En conséquence, les cinétiques anaérobies d'oxydation et de déchloration réductive calibrées en utilisant ce modèle simplifié sur la base de la reproduction de panaches observés à une date donnée correspondent à une moyenne des phénomènes plus complexes cumulés. Ceci implique que :
- la variabilité des distributions de concentrations observées ne pourra pas forcément être reproduite par le modèle,
- la capacité prédictive du modèle est limitée.

Le test du modèle sur un site réel permettra d'évaluer si l'ensemble des approximations faites permet oui ou non de rendre compte des observations. Il peut être nécessaire de remettre les simplifications effectuées en cause si les observations témoignent de rythmes de la biodégradation trop significativement différents au sein d'une des deux plages redox représentées.

Chapitre 3

Formalisme mathématique détaillé et vérification du modèle

Sommaire

3.1 Ecoulement et transport **87**
3.2 Formulation mathématique générale des réactions de biodégradation représentées **88**
3.2.1 Terminologie 88
3.2.2 Réactions simples 89
3.2.3 Réactions en série 89
3.2.4 Réactions bimoléculaires (prise en compte d'un effet limitant) . . . 90
3.2.5 Enchaînement préférentiel des réactions 91
3.3 Retranscription du cas d'application **92**
3.3.1 Composés représentés 92
3.3.2 Réactions en milieu aérobie 92
3.3.3 Réactions en milieu anaérobie 93
3.4 Couplage chimie - transport **94**
3.5 Vérification **96**
3.5.1 Dégradation séquentielle 96
3.5.2 Zonation fixe de la dégradation 97
3.5.3 Zonation redox dynamique et effet de concentration limitante . . . 100
3.6 Conclusion **102**

Nous décrivons dans ce chapitre l'écriture du modèle de transport réactif proposé : la formulation mathématique de l'écoulement, du transport et du module réactif, le couplage chimie-transport et sa vérification par comparaison à des solutions analytiques.

3.1 Ecoulement et transport

Le formalisme mathématique de l'écoulement et du transport dans le système de modélisation DEDALE-3D est présenté en détail en annexe E, page 265.

Les équations générales intégrées dans Dédale 3D sont les suivantes :
- la loi de Darcy,
- la conservation de masse de fluide,

- la conservation de la masse de soluté,
- une loi de variation de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau,
- une loi de variation de la succion capillaire en fonction de la teneur en eau.

Les deux dernières équations interviennent dans la modélisation de la zone non saturée. On note également que :

- la loi de Darcy prend en compte la densité variable de fluide,
- une loi de variation de la densité du fluide en fonction de la teneur en soluté est également intégrée à DEDALE-3D,

ce qui permet la modélisation de l'influence sur l'écoulement des variations de la densité du fluide, adaptée à la problématique des biseaux salés, et qui n'intervient pas dans le cadre de nos travaux.

Les équations liées à la dépendance :

1. de la masse volumique de l'eau (avec soluté) et de la concentration en soluté,
2. de la conductivité hydraulique et de la charge hydraulique,

sont non linéaires.

Ces équations sont classiques, leur écriture détaillée figure en annexe E, page 265.

3.2 Formulation mathématique générale des réactions de biodégradation représentées

Le module chimique peut simuler des réactions en série et en parallèle, comportant un ou deux réactifs et jusqu'à deux produits de réaction. Le nombre de composés et de réactions pouvant être représentées n'est limité que par les ressources informatiques. L'écriture du module réactif est conçue de façon suffisamment générale pour pouvoir être opérationnelle dans le cadre d'autres problématiques.

3.2.1 Terminologie

Le système d'équations d'un modèle de transport réactif est le suivant :

$$R\frac{\partial C_i}{\partial t} + L(C_i) = B_i(i,j) \qquad avec \quad i = 1, nb_c,\ j \in [1, nb_c] - i \tag{3.1}$$

avec nb_c le nombre total de composés transportés,
L opérateur convection-dispersion (voir l'équation du transport 1.1),
R facteur de retard (sorption),
B terme puits/source correspondant aux réactions de biodégradation,
i soluté transporté.

Les termes puits/source B_i correspondent aux réactions de dégradation. L'écriture des $B_i(i,j)$ correspond au module chimique.

Chaque terme B_i, spécifique à un composé transporté, peut être fonction des autres concentrations du schéma réactionnel : le couplage de plusieurs équations de transport non réactif entre elles permet de représenter des réactions en série et des réactions bimoléculaires, avec ou sans produit de dégradation.

Le système d'équations du transport devient non linéaire.

3.2.2 Réactions simples

Ce sont des réactions impliquant un composé, de cinétique d'ordre un, caractéristiques des modèles de transport monopolluant comme le système de modélisation Dedale-3D dans son état initial.

Ces réactions sont caractérisées par une cinétique d'ordre un dont la valeur est :
- *soit indépendante de l'environnement redox,*
- *soit tributaire de l'appartenance de la maille à l'une ou l'autre des deux plages redox modélisées : dans ce cas, deux cinétiques différentes, spécifiques à chacune des deux zones, sont fournies pour la réaction.*

3.2.3 Réactions en série

Les réactions en série résultent du couplage de plusieurs réactions simples entre elles. Il s'agit, par exemple, de la réaction de déchloration en chaîne des éthènes chlorés :

$$PCE \overset{\lambda_{PCE}}{\longrightarrow} TCE + Cl^- \overset{\lambda_{TCE}}{\longrightarrow} cis1,2\ DCE + 2\ Cl^- \overset{\lambda_{DCE}}{\longrightarrow} CV + 3\ Cl^- \overset{\lambda_{CV}}{\longrightarrow} 4\ Cl^- + ...$$

La chaîne de dégradation ci-dessus est retranscrite en quatre réactions dans le tableau 10. La dégradation en chaîne est gouvernée par les constantes de dégradation d'ordre un (λ) respectives à chacun des composés PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV. Les ratios $Y_{i/j}$, fonctions de la stoechiométrie des réactions permettent d'exprimer les différentes concentrations [i], [j], entre elles ($[i] = Y_{i/j}[j]$) : l'apparition des produits de dégradation est déduite de la disparition du composé père sur la base de ces ratios.

Composé	$\lambda_{utilisateur}$	$Y_{i/j}$	**Réaction**
PCE	λ_{PCE}	$Y_{TCE/PCE}$, $Y_{Cl/PCE}$	$PCE \overset{\lambda_{PCE}}{\longrightarrow} TCE + Cl^-$
TCE	λ_{TCE}	$Y_{DCE/TCE}$, $Y_{Cl/TCE}$	$TCE \overset{\lambda_{TCE}}{\longrightarrow} cis\ 1,2DCE + Cl^-$
cis 1,2 DCE	λ_{DCE}	$Y_{CV/DCE}$, $Y_{Cl/DCE}$	$DCE \overset{\lambda_{DCE}}{\longrightarrow} CV + Cl^-$
CV	λ_{CV}	$Y_{Cl/PCE}$	$CV \overset{\lambda_{CV}}{\longrightarrow} Cl^-$

Tab. 10 – *Exemple de réactions en série*

La formulation mathématique d'un tel schéma réactionnel est la suivante :

$$\begin{cases} \mathrm{B}_{PCE} = -R_{PCE}\lambda_{PCE}[PCE] \\ \mathrm{B}_{TCE} = -R_{TCE}\lambda_{TCE}[TCE] + Y_{TCE/PCE}R_{PCE}\lambda_{PCE}[PCE] \\ \mathrm{B}_{DCE} = -R_{DCE}\lambda_{DCE}[DCE] + Y_{DCE/TCE}R_{PCE}\lambda_{TCE}[TCE] \\ \mathrm{B}_{CV} = -R_{CV}\lambda_{CV}[CV] + Y_{CV/DCE}R_{DCE}\lambda_{DCE}[DCE] \\ \mathrm{B}_{Cl} = Y_{Cl/PCE}R_{PCE}\lambda_{PCE}[PCE] + Y_{Cl/TCE}R_{TCE}\lambda_{TCE}[TCE] \\ \qquad\qquad + Y_{Cl/DCE}R_{DCE}\lambda_{DCE}[DCE] + Y_{Cl/CV}R_{CV}\lambda_{CV}[CV] \end{cases}$$

Ce schéma ne correspond pas à l'écriture complète de la déchloration des éthènes puisqu'il ne prend pas en compte, à ce stade de la description, l'effet limitant des conditions redox ou de la disponibilité du substrat sur les cinétiques réactionnelles abordé ci-dessous.

3.2.4 Réactions bimoléculaires (prise en compte d'un effet limitant)

La réaction bimoléculaire utilise deux réactifs et sa cinétique est fonction de la disponibilité des *deux réactifs*.

La construction de la cinétique utilisée pour cette réaction bimoléculaire, fondée sur la combinaison d'une simplification de la formulation de Monod et de la formulation instantanée, a été précédemment écrite § 2.5, page 82, pour les deux réactifs CO et Ae^-.

La cinétique de dégradation fait donc intervenir les deux réactifs, mais une seule constante, associée à l'un <u>ou</u> l'autre des réactifs, ce qui donne pour la réaction d'oxydo-réduction,

$$substrat\ (De^-)\ +\ accepteur\ d'électrons\ (Ae^-) \xrightarrow{\mathbf{f}\left(\lambda_{\mathbf{De^-}},[\mathbf{De^-}],[\mathbf{Ae^-}]\right)} ...$$

ou

$$De^-\ +\ Ae^- \xrightarrow{\mathbf{f}\left(\lambda_{\mathbf{Ae^-}},[\mathbf{De^-}],[\mathbf{Ae^-}]\right)} ...$$

Le réactif associé à la cinétique choisi est celui dont la disparition, sur le terrain, est la plus facilement observable :

$$CO_b + Ae^- \xrightarrow{\mathbf{f}\left(\lambda_{\mathbf{CO_b}},[\mathbf{CO_b}],[\mathbf{Ae^-}]\right)} CO_2$$

ou

$$De^- + PCE \xrightarrow{\mathbf{f}\left(\lambda_{\mathbf{PCE}},[\mathbf{De^-}],[\mathbf{PCE}]\right)} TCE + Cl^- + ...$$

Pour la première réaction, la cinétique de l'oxydo-réduction est gouvernée par la disparition du carbone organique, par la disparition du PCE : c'est à dire le donneur d'électrons dans un cas et l'accepteur dans l'autre.

Cette formulation peut être utilisée pour représenter n'importe quelle réaction limitée par la disponibilité d'un réactif autre que le polluant d'intérêt. Dans le cadre de notre cas d'application, elle est uniquement utilisée pour simuler la réaction entre le carbone organique oxydable et Ae^-, à la base de l'environnement redox globalisé.

La cinétique de la réaction bimoléculaire est exprimée en fonction de la concentration limitante pour la réaction, qui dépend de la composition du milieu poreux, pour une maille et un pas de temps donnés. La dégradation de l'autre réactif est calculée par relation stoechiométrique.
Si on considère la réaction bimoléculaire d'écriture générale suivante :

$$\begin{cases} \mathrm{C}_1 + C_2 \xrightarrow{\mathbf{f}\left(\lambda_{\mathbf{C_1}},[\mathbf{C_1}],[\mathbf{C_2}]\right)} C_3 + C_4 \\ \mathrm{Y}_{C_2/C_1},\ Y_{C_3/C_1} \text{ et } Y_{C_4/C_1} \text{ ratios stoechiométriques.} \end{cases}$$

C_1 est le composé auquel est associé la constante de dégradation. Sa disparition est fonction de la concentration potentiellement limitante C_2. Les disparitions et apparitions des composés C_2, C_3 et C_4 sont exprimées en fonction de la disparition de C_1 par l'intermédiaire des coefficients Y_{C_j/C_i}.

Pour cette réaction, si le composé C_2 n'est pas en concentration limitante, les termes $B_i(i,j)$ s'écrivent de la manière suivante :

$$\begin{cases} \mathrm{B}_{C_1} = -R_{C_1}\lambda_{C_1}[C_1] \\ \mathrm{B}_{C_2} = -Y_{C_2/C_1}R_{C_1}\lambda_{C_1}[C_1] \\ \mathrm{B}_{C_3} = +Y_{C_3/C_1}R_{C_1}\lambda_{C_1}[C_1] \\ \mathrm{B}_{C_4} = +Y_{C_4/C_1}R_{C_1}\lambda_{C_1}[C_1] \end{cases}$$

Pour la même réaction, si le composé C_2 est en concentration limitante, les termes $B_i(i,j)$ s'expriment en fonction de la concentration C_2 disponible, selon la formulation de la réaction instantanée de [Borden & Bedient, 1986] présentée page 57, qui permet d'épuiser la concentration en C_2 :

$$\begin{cases} \mathrm{B}_{C_1} = -\frac{1}{Y_{C_2/C_1}}R_{C_2}[C_2] \\ \mathrm{B}_{C_2} = -R_{C_2}[C_2] \\ \mathrm{B}_{C_3} = +\frac{Y_{C_3/C_1}}{Y_{C_2/C_1}}R_{C_2}[C_2] \\ \mathrm{B}_{C_4} = +\frac{Y_{C_4/C_1}}{Y_{C_2/C_1}}R_{C_2}[C_2] \end{cases}$$

L'écriture générale obtenue est la suivante :

$$\boxed{\begin{cases} \mathrm{B}_{C_1} = -MIN\left(R_{C_1}\lambda_{C_1}[C_1], \frac{1}{Y_{C_2/C_1}}R_{C_2}[C_2]\right) \\ \mathrm{B}_{C_2} = Y_{C_2/C_1}B_{C_1} \\ \mathrm{B}_{C_3} = -Y_{C_3/C_1}B_{C_1} \\ \mathrm{B}_{C_4} = -Y_{C_4/C_1}B_{C_1} \end{cases}}$$

Il faut souligner que la représentation bimoléculaire n'est intéressante que pour les cas où le deuxième composé est effectivement limitant, c'est à dire quand sa consommation constitue une perte significative par rapport à la masse disponible.

Comme la réaction simple ou en série, la réaction bimoléculaire peut être renseignée par deux cinétiques : dans ce cas, l'une ou l'autre des cinétiques est effective selon l'état aérobie ou anaérobie de la maille (pour le cas où la réaction fait intervenir Ae^-, le statut redox de maille et la prise en compte de l'effet limitant du composé Ae^- dans la formulation de la cinétique réactionnelle font double emploi).

3.2.5 Enchaînement préférentiel des réactions

Un même composé potentiellement limitant peut intervenir dans plusieurs réactions au sein du schéma réactionnel. Du fait de la compétition possible entre populations bactériennes pour un composé donné, les différentes réactions peuvent se dérouler selon un ordre préférentiel.

Ceci est reproduit dans le modèle : les réactions sont effectueés selon l'ordre dans lequel les réactions de dégradation sont fournies au module chimique. Le composé consommé au cours des premières réactions est progressivement rendu indisponible pour les réactions suivantes.

Ceci est illustré par le système de termes $B_i(i,j)$ suivant, correspondant à une consommation préférentielle de la capacité oxydante par le carbone organique facilement biodégradable (CO_b), puis par le CV, le cis 1,2 DCE et finalement le carbone organique difficilement biodégradable (CO_{db}) :

$$\begin{cases} [\mathrm{Ae}^-]_0 = [Ae^-]_{n-1} \\ \mathrm{B}_{CO_b} = -MIN\left(R_{CO_b}\lambda_{CO_b}[CO_b], \frac{1}{Y_{Ae^-/CO_b}}[Ae^-]_0\right) \\ [\mathrm{Ae}^-]_1 = [Ae^-]_0 - Y_{Ae^-/CO_b}\int_{pdt} B_{CO_b} \\ \mathrm{B}_{CV} = -MIN\left(R_{CV}\lambda_{CV}[CV], \frac{1}{Y_{Ae^-/CV}}[Ae^-]_1\right) \\ [\mathrm{Ae}^-]_2 = 0 \\ \mathrm{B}_{DCE} = 0 \\ \mathrm{B}_{CO_{db}} = 0 \end{cases}$$

Si le réactif à effet limitant est épuisé en cours de pas de temps, les réactions s'interrompent.

3.3 Retranscription du cas d'application

3.3.1 Composés représentés

Les composés représentés sont les suivants :

PCE	tétrachloréthylène,
TCE	trichloréthylène,
cis 1,2 DCE	cis 1,2 dichloréthylène,
CV	chlorure de vinyle,
Cl	chlorures,
Ae^-	composé équivalent (oxygène et nitrates),
CO_b	carbone organique facilement biodégradable,
CO_{db}	carbone organique difficilement biodégradable,
CO_2	carbone minéral d'origine organique (réellement sous forme d'anhydride carbonique et d'hydrogénocarbonates).

3.3.2 Réactions en milieu aérobie

En milieu aérobie, seuls les composés faiblement chlorés et les composés CO_b et CO_{db} représentant le reste du carbone organique oxydable dans le panache sont dégradés. Les réactions sont limitées par la disponibilité en Ae^- et sont effectuées selon un ordre préférentiel.
Le sous-produit de dégradation CO_2 est représenté. Les dégradations du TCE et du PCE sont considérées comme négligeables.

La figure 7 donne l'ordre préférentiel des différentes réactions, les réactifs et les produits de dégradation représentés et le tableau 11 les paramètres nécessaires à la modélisation.

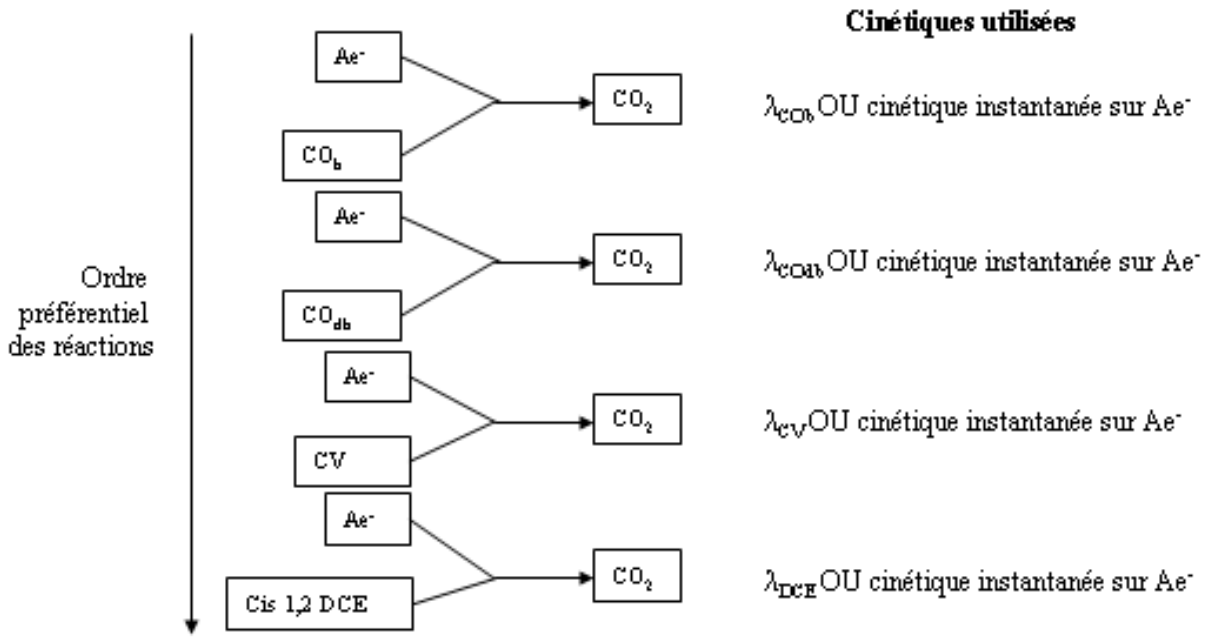


FIG. 7 – *Voies de dégradation préférentielles des éthènes chlorés en milieu aérobie*

Substrat	Ae^-	λ^A	$Y_{i/j}$	**Réaction**
CO_b	Ae^-	$\lambda^A_{CO_b}$	Y_{Ae^-/CO_b},Y_{CO_2/CO_b}	$CO_b + (Ae^-) \xrightarrow{\lambda_{CO_b}} CO_2$
CV	Ae^-	λ^A_{CV}	$Y_{Ae^-/CV}$, $Y_{CO_2/CV}$, $Y_{Cl/CV}$	$CV + (Ae^-) \xrightarrow{\lambda^A_{CV}} CO_2 + Cl$
cis 1,2 DCE	Ae^-	λ^A_{DCE}	$Y_{Ae^-/DCE}$, $Y_{CO_2/DCE}$, $Y_{Cl/DCE}$	$cis1,2DCE+(Ae^-) \xrightarrow{\lambda^A_{DCE}} CO_2+Cl$
CO_{db}	Ae^-	$\lambda_{CO_{db}}$	$Y_{Ae^-/CO_{db}}$,$Y_{CO_2/CO_{db}}$	$CO_{db} + (Ae^-) \xrightarrow{\lambda^A_{CO_{db}}} CO_2$

$\lambda^A_{CO_b}$, λ^A_{CV} et λ^A_{DCE}, $\lambda^A_{CO_{db}}$ sont les constantes de dégradation du CO_b, du cis 1,2 DCE et du CV, et du CO_{db} en milieu aérobie.

TAB. 11 – *Réactions aérobies et paramètres réactionnels*

3.3.3 Réactions en milieu anaérobie

En milieu anaérobie, on observe à la fois la déchloration (complète ou non) des éthènes chlorés et l'oxydation du carbone organique complémentaire. Le sous-produit de dégradation CO_2 est représenté. Dans le cadre du cas d'application, la disparition du substrat (CO_b, CO_{db}) impliqué dans les réactions de déchloration n'est pas représentée. Il n'a pas été considéré d'effet de concentration limitante ou d'ordre préférentiel pour les réactions.

Le schéma 8 rappelle la chaîne de déchloration.

Le tableau 12 liste l'ensemble des réactions représentées, les produits de dégradation et les paramètres nécessaires à la modélisation pour le milieu anaérobie.

La mise en forme de ce cas d'application en format d'entrée Dédale 3D est décrite dans l'annexe F.

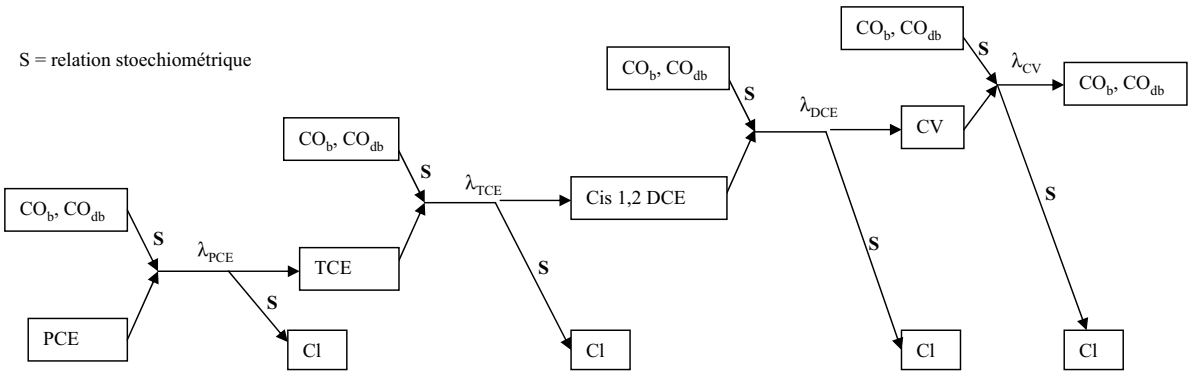


FIG. 8 – *Voies de dégradation (et production) préférentielles des éthènes chlorés en milieu anaérobie*

Substrat	**Accepteur d'électrons**	λ^{AN}	$Y_{i/j}$	**Réaction**
-	PCE	λ_{PCE}	$Y_{TCE/PCE}$, $Y_{Cl/PCE}$	$PCE \xrightarrow{\lambda_{PCE}} TCE + Cl$
-	TCE	λ_{TCE}	$Y_{DCE/TCE}$, $Y_{Cl/PCE}$	$TCE \xrightarrow{\lambda_{TCE}} cis1,2DCE + Cl$
-	cis 1,2 DCE	λ^{AN}_{DCE}	$Y_{CV/DCE}$, $Y_{Cl/DCE}$	$cis1,2DCE \xrightarrow{\lambda^{AN}_{DCE}} CV + Cl$
-	CV	λ^{AN}_{VC}	$Y_{Cl/CV}$	$CV \xrightarrow{\lambda^{AN}_{CV}} (CO_b, CO_{db}) + Cl$
CO_b	-	$\lambda^{AN}_{CO_b}$	Y_{CO_2/CO_b}	$CO_b \xrightarrow{\lambda^{AN}_{CO_b}} CO_2$
CO_{db}	-	$\lambda^{AN}_{CO_{db}}$	$Y_{CO_2/CO_{db}}$	$CO_{db} \xrightarrow{\lambda^{AN}_{CO_{db}}} CO_2$

$\lambda^{AN}_{CO_b}$, λ^{AN}_{CV} et λ^{AN}_{DCE}, $\lambda^{AN}_{CO_{db}}$ sont les constantes de dégradation du CO_b, du cis 1,2 DCE et du CV, et du CO_{db} en milieu aérobie.

TAB. 12 – *Réactions anaérobies et paramètres réactionnels*

3.4 Couplage chimie - transport

Le passage à un transport multipolluant avec possibilité d'interaction et de filiation entre les différents composés transportés rendent les équations du transport non linéaires. Il a donc été nécessaire de coupler les calculs de transport et de chimie.

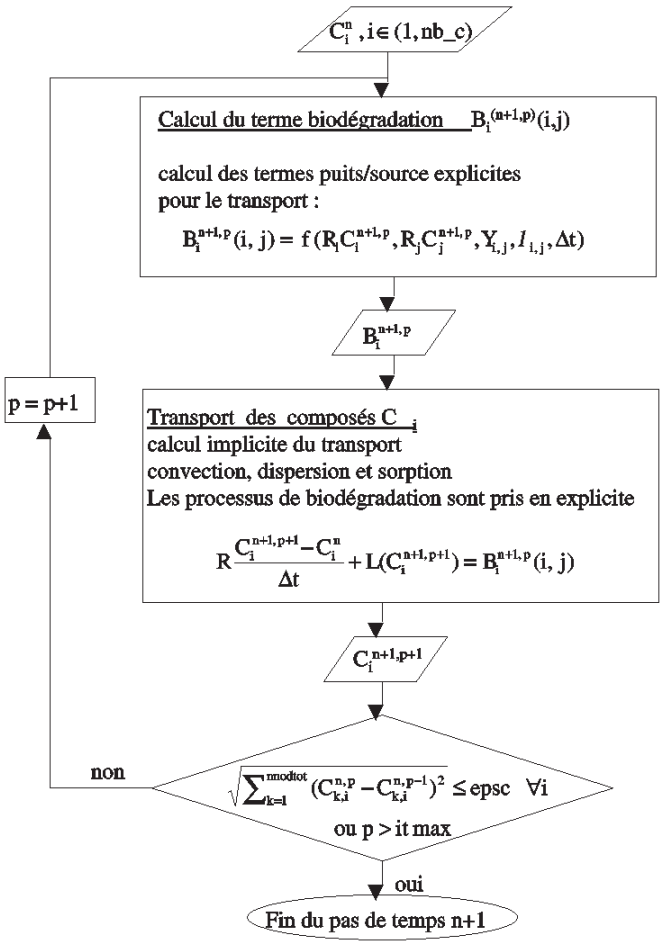
Nous avons utilisé le processus itératif "Sequential Iterative Algorithm" (SIA), méthode explicite itérative (voir à ce sujet [Herzer & Kinzelbach, 1989], [Schäfer *et al.*, 1998] et [Tebes-Stevens *et al.*, 1998]), dont le principe est décrit ci-dessous.

Reprenons l'équation du transport réactif :

$$R\frac{\partial C_i}{\partial t} + L(C_i) = B_i(i,j)$$

avec L opérateur convection-dispersion,
R facteur de retard (sorption),
B terme puits/source correspondant aux réactions de biodégradation,

i soluté transporté,
j autres solutés intervenant dans le calcul du terme puits/source biodégradation.



avec n le pas de temps,
p l'itération,
$B_i^{n+1,0} = \sum_j f(C_j^n) + f(C_i^n)$
$B_i^{n+1,p} = \sum_j f(C_j^{n+1,p}) + f(C_i^{n+1,p}) \qquad j \in [1, nb_c] - i$

FIG. 9 – *Couplage chimie-transport par procédure séquentielle itérative*

Le SIA consiste à découpler le système d'équations du transport. Successivement,

1. les équations de transport et dégradation sont résolues individuellement, avec les termes puits/source correspondant aux réactions de biodégradation pris en explicite ;
2. chaque terme puits/source des équations de transport est mis à jour d'après les nouvelles concentrations calculées en fin de pas de temps ;

3. un processus itératif sur la résolution du système d'équation du transport et de la dégradation intégrant la mise à jour des termes puits/source en réactifs permet le couplage des équations.

Cette procédure itérative est schématisée figure 9.

3.5 Vérification

Le modèle proposé a été implanté dans Dédale-3D. La vérification de la programmation a consisté à tester les fonctionnalités suivantes :
- la dégradation en séquence (1D, 2D) ;
- l'action effective de la zonation fixe de la dégradation ;
- l'action effective de la zonation dynamique et de l'effet de concentration limitante.

3.5.1 Dégradation séquentielle

3.5.1.1 Réactions représentées

Quatre composés sont représentés, appelés C_1, C_2, C_3 et C_4. Ils se dégradent selon la séquence suivante :

$$aC_1 \xrightarrow{\lambda_1} bC_2 \xrightarrow{\lambda_2} cC_3 \xrightarrow{\lambda_3} dC_4 \xrightarrow{\lambda_4}$$

Dans ce cas test, l'environnement redox n'est pas pris en compte. Une seule vitesse de dégradation est fournie par polluant et par sol. Les paramètres de la sorption et de la dégradation sont donnés tableau 13.

Composé	λ (T^{-1})	**Retard**	**Ratio stoechiométrique**
C_1	2,0 .10^{-4}	5	$Y_{C_2/C_1} = 2$
C_2	2,0 .10^{-4}	4	$Y_{C_3/C_2} = 2$
C_3	2,0 .10^{-4}	3	$Y_{C_4/C_3} = 2$
C_4	2,0 .10^{-4}	2	

TAB. 13 – *Test de dégradation séquentielle : paramètres réactionnels*

3.5.1.2 Géométrie, conditions aux limites et initiales

Transport 1D : le modèle consiste en une colonne 1D de 10 L [1] de long, saturée en eau. Elle est constituée d'un seul type de sol. Les concentrations en C_1 à C_4 sont imposées à l'amont hydraulique, la sortie des composés C_1 à C_4 est libre à l'aval. La concentration en chacun des composés est nulle sur tout le domaine à t=0.

Transport 2D : le cas test 1D est repris en deux dimensions. L'aquifère a 0.5 L d'épaisseur. La source de polluant est composée uniquement de C_1 et consiste en une injection ponctuelle à l'origine du repère.

[1] Unité de longueur arbitraire.

3.5.1.3 Résultats obtenus

Les résultats obtenus avec Dédale 3D sont comparés à la solution analytique de [Bauer *et al.*, 2001]. Cette solution, contrairement à Biochlor, prend en compte des coefficients de retard différents pour chacun des composés [2]. Elle a été modifiée pour prendre en compte l'existence de ratios stoechiométriques entre les différents composés de la chaîne.

Les figures 10 et 11 présentent les concentrations C_i, i=1 à 4, calculées à l'aide des solutions analytiques de [Bauer *et al.*, 2001] et à l'aide de Dédale 3D.

Les figures 12 et 13 présentent les concentrations C_i, i=1 à 4, calculées pour le cas 2D. Les résultats de Dédale 3D reproduisent de façon satisfaisante la solution analytique ETH.

3.5.2 Zonation fixe de la dégradation

La teneur en Ae^- présente dans chaque maille, ou l'utilisateur lui-même, permet d'attribuer un statut redox à la maille. Ce statut permet d'affecter la dégradation de composés annexes comme cela a été décrit § 2.3.2 page 76.

La zonation redox fixe correspond à une répartition dans l'espace des cinétiques de dégradation qui est imposée par l'utilisateur, permanente sur la période choisie. Le test suivant permet de vérifier le caractère effectif de cette fonctionnalité.

3.5.2.1 Réactions représentées

Deux composés sont transportés. En milieu aérobie C_1 se dégrade en C_2, en milieu anaérobie, C_1 est conservé. C_2 ne se dégrade pas. Les paramètres de la dégradation pour les deux composés figurent tableau 14.

Composé	λ^A (T^{-1})	λ^{AN} (T^{-1})	**Retard**	**Ratio stoechio.**
C_1	1,0 $.10^{-2}$	0	1	$Y_{C_2/C_1} = 1$
C_2	0	0	1	

TAB. 14 – *Test d'une zonation fixe de dégradation : paramètres réactionnels*

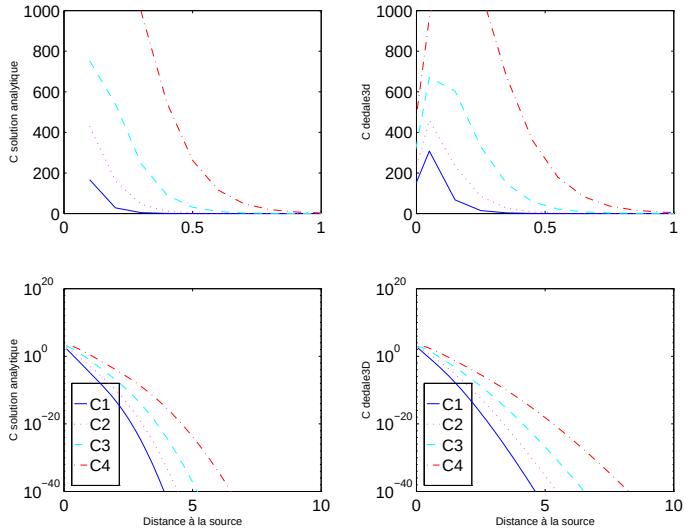
3.5.2.2 Géométrie, conditions aux limites et initiales

Les caractéristiques des tests 1D précédents sont conservées (géométrie, propriétés hydrodynamiques, conditions aux limites). La colonne de 10L est divisée en trois, successivement des zones anaérobie, aérobie et anaérobie, comme cela est décrit à la figure 14. Les trois zones sont fixées à statut constant. La dégradation de C_1 est autorisée uniquement dans le milieu de la colonne.

3.5.2.3 Résultats

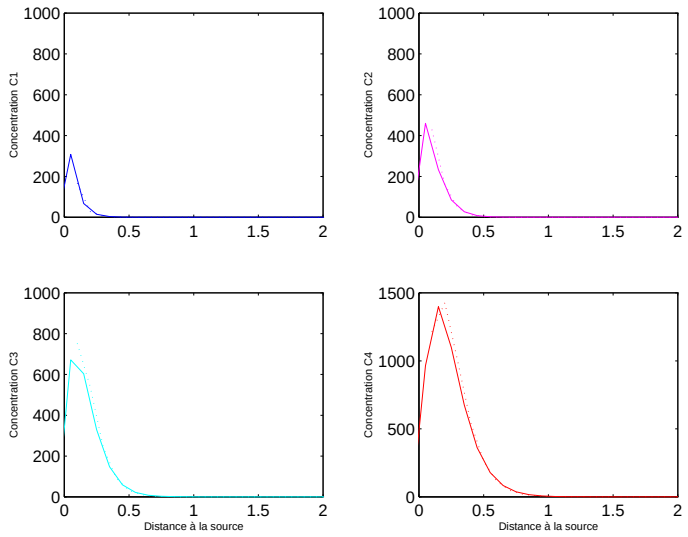
La figure 15 présente les concentrations C_1 et C_2 calculées par Dédale 3D et C_1 calculée par la solution analytique de transport 1D d'Ogata et Banks. C_1 est conservé dans les 3 premiers

[2] Les fichiers Matlab (MathWorks) téléchargeables sur le site internet du *Swiss Federal Institute of Technology* (ETH, Zurich) sont fonctionnels. D'après le peu d'expérience qui en a été faite, il est difficile de calculer des solutions pour le transport de différents composés C_i qui auraient les mêmes coefficients λ_i et R_i.



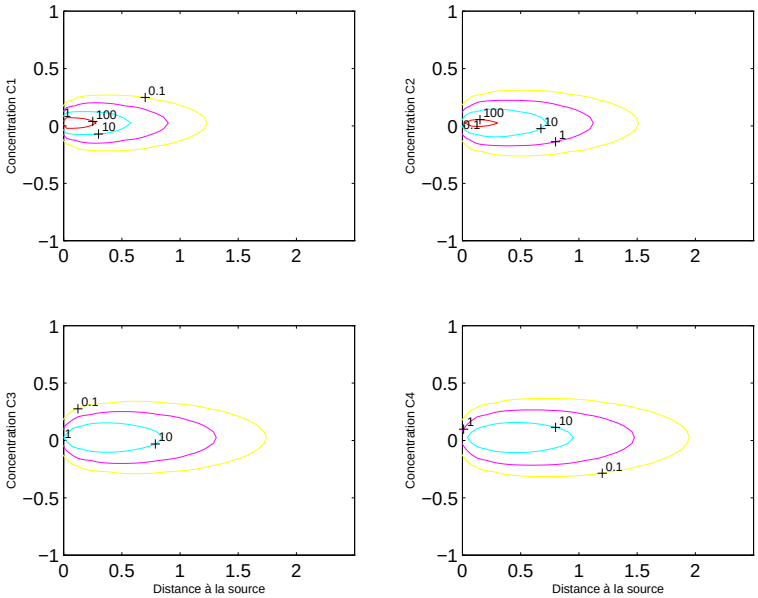
Vp = 2,0 .10^{-5} L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 100 000 T ; C_{1imp} = 1 000 M/L^3 ;
$C_{2imp} = C_{3imp} = C_{4imp} = 0$

FIG. 10 – *Test de dégradation séquentielle 1D : concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 calculées avec la solution analytique (à gauche) et Dédale 3D (à droite) (représentation normale en haut de la figure, semi-logarithmique en bas)*



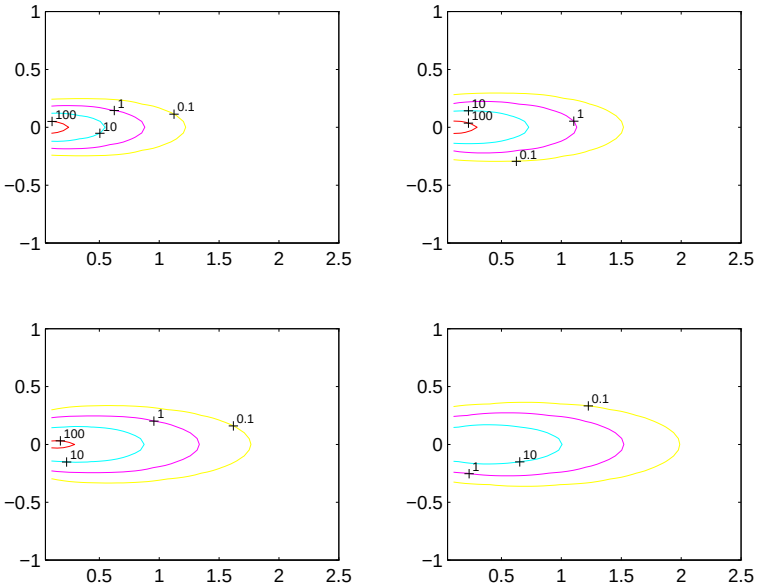
Vp = 2,0 .10^{-5} L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 100 000 T ; C_{1imp} = 1 000 M/L^3 ;
$C_{2imp} = C_{3imp} = C_{4imp} = 0$

FIG. 11 – *Test de dégradation séquentielle 1D : concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 calculées par la solution analytique (pointillés) et par Dédale 3D (trait continu)*



Vp = 2,0 .10^{-5} L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 100 000 T ; Q_{1imp} = 6,25 .$10^{-4} M/L^3.T$; $Q_{2imp} = Q_{3imp} = Q_{4imp} = 0$; e=0,5 L

FIG. 12 – *Test de dégradation séquentielle 2D : concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 calculées par Dédale 3D*



Vp = 2,0 .10^{-5} L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 100 000 T ; Q_{1imp} = 6,25 .$10^{-4} M/L^3.T$; $Q_{2imp} = Q_{3imp} = Q_{4imp} = 0$; e=0,5 L

FIG. 13 – *Test de dégradation séquentielle 2D : concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 calculées par la solution analytique*

mètres de colonne, est dégradé sur les 4 mètres suivants puis à nouveau conservé. La diminution des concentrations observée est conforme à la solution analytique d'Ogata et Banks appliquée à la bande centrale.

3.5.3 Zonation redox dynamique et effet de concentration limitante

Il s'agit ici de tester la fonctionnalité de zonation redox dynamique, zonation gouvernée par certaines réactions de dégradation et l'effet de concentration limitante.

L'exemple choisi ici est la modélisation de l'oxydation aérobie d'un substrat carbone organique (CO) limitée par la disponibilité en accepteur d'électrons (Ae^-), consommé par la réaction d'oxydation du substrat. La réaction de dégradation du substrat est limitée par la disponibilité en accepteur d'électrons : une fois l'accepteur d'électrons déprimé, il n'y a plus de dégradation du substrat.

3.5.3.1 Dégradation cinétique

Les paramètres de la dégradation pour les deux composés figurent tableau 15. Le composé Ae^- ne se dégrade pas en l'absence de substrat, quel que soit l'état redox du milieu. En revanche, Ae^- est consommé lors de la dégradation du substrat selon λ_{CO}.

Composé	λ^A (T^{-1})	λ^{AN} (T^{-1})	**Retard**	**Ratio stoechio.**
CO	2,0 .10^{-3}	0	1	$Y_{Ae^-/CO} = 1$
Ae^-	0	0	1	

Tab. 15 – *Test d'une zonation redox dynamique avec réaction de dégradation cinétique : paramètres réactionnels*

3.5.3.2 Géométrie, conditions aux limites et initiales

Les caractéristiques des tests 1D précédents sont conservées (géométrie, propriétés hydrodynamiques, conditions aux limites).

3.5.3.3 Résultats

La figure 16 présente les concentrations en substrat (CO) et en accepteur d'électrons (Ae^-) calculées par Dédale 3D. L'effet de concentration limitante, du fait de l'utilisation de l'expression simplifiée de Monod selon une formulation du minimum, est difficilement comparable à une solution analytique ou un modèle numérique existant dans la littérature : les modèles utilisent pour la plupart la formulation de Monod du produit ; les paramètres ne sont donc pas transposables. Mais, par bon sens, nous pouvons grossièrement juger de la validité des résultats obtenus :

- la dégradation du substrat avec effet limitant est bien comprise entre les concentrations en substrat calculées respectivement, quand la dégradation est nulle, et quand la dégradation est maximale (pas de concentration Ae^- limitante) ;
- plus la déprime en électrons est installée, plus la concentration en substrat à dégradation limitée rejoint celle du substrat non dégradé ;

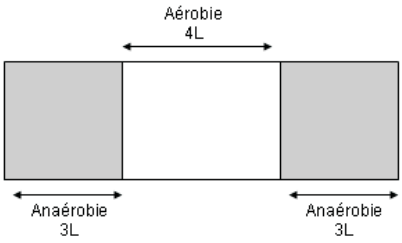
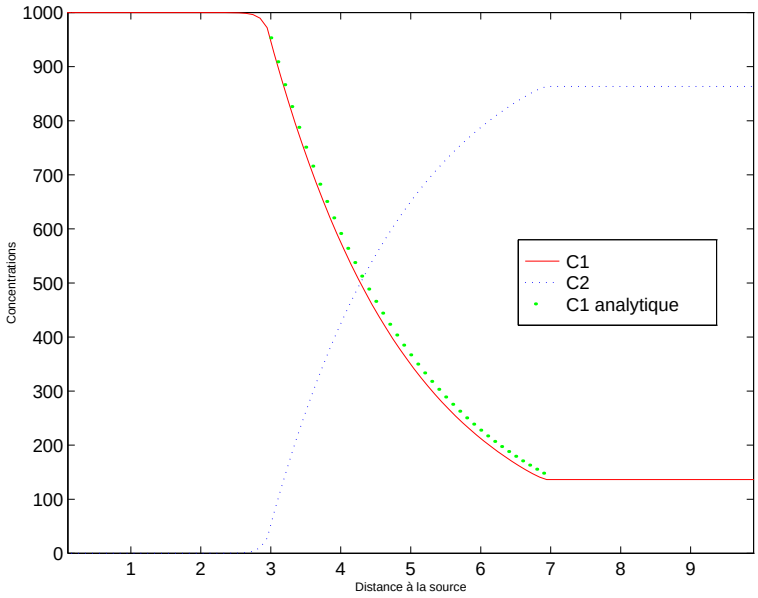


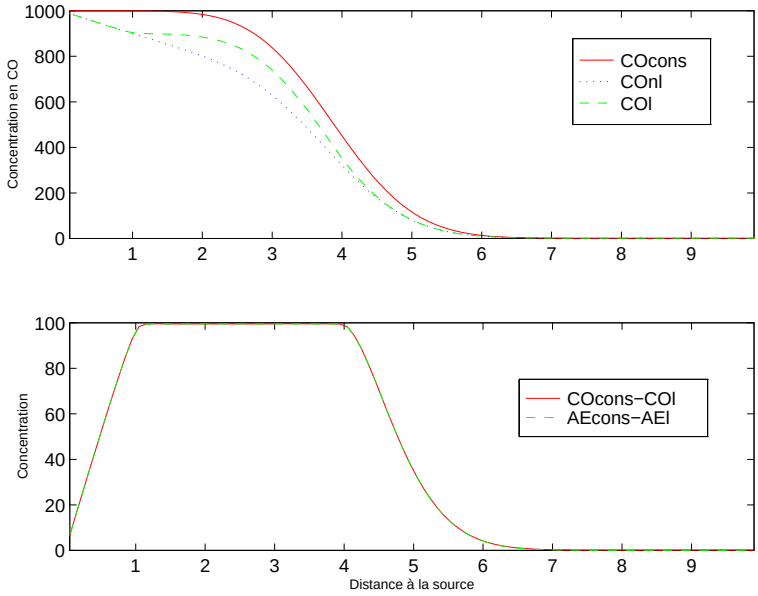
FIG. 14 – *Zonation fixe de dégradation imposée*



Vp = 2,0 $.10^{-2}$ L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 1 000 T ; C_{1imp} = 1 000 M/L^3 ; $C_{2imp} = 0$

FIG. 15 – *Test d'une zonation fixe de dégradation : concentrations C_1 et C_2 calculées par Dédale 3D et la solution analytique d'Ogata et Banks sur la bande centrale*

- la dégradation reprend le rythme non limité en front de panache où les accepteurs d'électrons sont encore disponibles ;
- par superposition, on peut voir que les dégradations en substrat et en accepteur d'électrons sont similaires.



Vp = 2,0 .10^{-2} L/T ; Dl = 0,1 L ; Dm = 0 ; t = 1 000 T ; C_{1imp} = 1 000 M/L^3 ; $C_{2imp} = 0$

FIG. 16 – *Test d'une zonation redox dynamique avec une dégradation de type cinétique : concentrations calculées par Dédale 3D : concentrations en substrat et en accepteur d'électrons lorsque l'effet limitant est pris en compte (COl et AEl), concentration en substrat et accepteur d'électrons en mode conservatif (COcons et AEcons), et concentration en substrat lorsque l'effet limitant n'est pas pris en compte (COnl)*

3.6 Conclusion

Le modèle proposé est développé à partir du système de modélisation DEDALE-3D, qui a fait l'objet, antérieurement aux présents travaux, d'une vérification approfondie. Les principales fonctionnalités ajoutées à DEDALE-3D ont été testées sur des cas théoriques simples 1D et 2D. Les résultats des tests, satisfaisants, attestent de la bonne écriture informatique du code.

La démarche pourrait être approfondie :
- la cinétique de Monod simplifiée, écrite selon la formulation du minimum, utilisée pour simuler la dégradation du carbone organique, a été évaluée mais nécessiterait de faire l'objet d'une comparaison avec un autre modèle analytique ou numérique ;
- l'effet de concentration limitante sur la base d'une réaction de dégradation de type instantanée pourrait être testé par comparaison avec la solution analytique utilisée par Bioscreen ;
- la solution analytique Biochlor abordée précédemment pourrait également être utilisée pour tester une zonation fixe de dégradation imposée 2D.

Troisième partie

Application au site de Sermaise

L'objet de cette partie est d'appliquer le modèle précédemment présenté à un site pollué réel et de voir si, malgré son degré de simplification, cet outil permet de reproduire les grandes lignes de comportement de la pollution, et de fournir les informations nécessaires aux gestionnaires en terme de durée de vie d'une source polluante, d'efficacité et de pérennité de la biodégradation.

Le cas d'application est le site des anciens établissements GERBER à SERMAISE (Essonne (91), site orphelin pollué, entre autres, par les BTEX et les solvants chlorés. Le site est peu instrumenté.

Nous nous attacherons :
- à décrire le contexte de la pollution et les données disponibles pour l'atténuation,
- à caractériser la biodégradation et à modéliser le site.

Cette étude de l'atténuation sur site pollué réel est basée sur les données collectées lors du diagnostic approfondi du site, préalable à l'étude de risques, c'est à dire dans un cadre qui n'a pas été conçu pour une étude de faisabilité de l'atténuation naturelle sur le site. Les résultats obtenus constituent donc une première évaluation du potentiel d'atténuation du site, à reconsidérer plus en détail dans le cadre d'une étude de faisabilité si l'évaluation le justifie.

Chapitre 1

Description du site pollué

Sommaire

1.1 Contexte environnemental 108
1.1.1 Situation géographique 108
1.1.2 Contexte géologique 108
1.1.3 Contexte hydrologique 111
1.1.4 Contexte hydrogéologique 113
1.2 Les Etablissements GERBER 117
1.3 Caractéristiques de la source contaminante organique en 2001 . 120
1.3.1 Localisation et forme de la pollution 120
1.3.2 Polluants organiques individuellement détectés 121
1.3.3 Polluants organiques effectivement en place 121
1.3.4 Masses de TCE et PCE en place en 2001 122
1.3.5 Masse de carbone organique en place en 2001 123
1.4 Etat de stabilité de la contamination 123
1.4.1 Variabilité temporelle de l'intensité d'émission de la source et état d'épuisement 123
1.4.2 Variabilité temporelle des concentrations dissoutes en aval dans les panaches : impact probable des travaux 126
1.4.3 Incidences sur la compréhension des transferts polluants et la gestion du site 126
1.5 Panaches de polluants dissous observés en 2001 129
1.5.1 Composé traceur (chlorures) 129
1.5.2 Carbone organique total 129
1.5.3 PCE, TCE 130
1.5.4 Points remarquables 135
1.6 Risques évalués pour la santé humaine 136
1.7 Conclusion 137

L'historique de la contamination du site Gerber et de son suivi (investigations et études réalisées, des travaux de dépollution entrepris et à entreprendre) est rapporté de manière assez complète par [Barthélémy & Huet, 2000], dans le cadre de la mission d'inspection demandée par le MATE en 1999. [Barthélémy & Huet, 2000] et les divers rapports rédigés lors des études et travaux ces vingt dernières années (mentionnés en annexe G, page 289) sont à la base de ce chapitre.

Depuis 1999, de nouvelles investigations réalisées sous la diligence de l'Ademe, suite à l'arrêté préfectoral du 16 mars 1999, ont amélioré la connaissance de la source polluante encore en place, des mécanismes de transfert et des risques sanitaires [Gester et al.*, 2002].*

1.1 Contexte environnemental

1.1.1 Situation géographique

Le site GERBER se trouve en région parisienne dans le département de l'Essonne (91), sur la commune de Sermaise (1 500 habitants), située dans la vallée de l'Orge, en aval de Dourdan et en amont de St Chéron. Le site a une superficie d'environ quatre hectares (340 m E-W sur 130 m N-S). Il est situé à la cote moyenne de 78 m NGF, orienté Sud-Ouest / Nord-Est selon l'axe de la vallée et entouré au Nord et au Sud par des plateaux de 150 m NGF (voir figure 17).

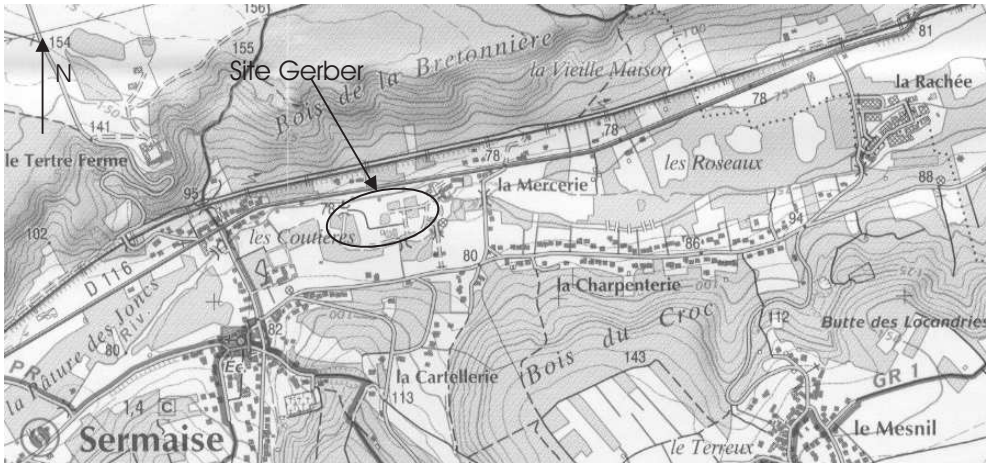


Fig. 17 – *Localisation du site Gerber*

1.1.2 Contexte géologique

1.1.2.1 Géologie régionale

Les principales formations géologiques rencontrées au droit de la vallée de l'Orge sont, dans l'ordre inverse à la chronologie des dépôts, les suivantes :

Quaternaire : alluvions anciennes constituées de graves et de sables et alluvions modernes limoneuses et argileuses (épaisseur totale de 2 à 10 mètres).

Oligocène Supérieur : Sables et Grès de Fontainebleau. Ces formations constituent les plateaux et les versants de la vallée de l'Orge (épaisseur de 40 à 50 mètres).

Oligocène Inférieur : Calcaires de Brie dont l'épaisseur est fortement réduite localement.

Eocène : Marnes Supragypseuses du Ludien, Calcaires de Champigny, Calcaires de Saint-Ouen, Calcaire Lutétien et Sables et Argiles du Sparnacien.

Crétacé (Sénonien) : craie blanche à silex, dont l'épaisseur dépasse 300 mètres, et qui constitue le substratum géologique du secteur.

L'extrait de la carte géologique de Dourdan, figure 18, montre que la craie sénonienne est affleurante au droit du site.

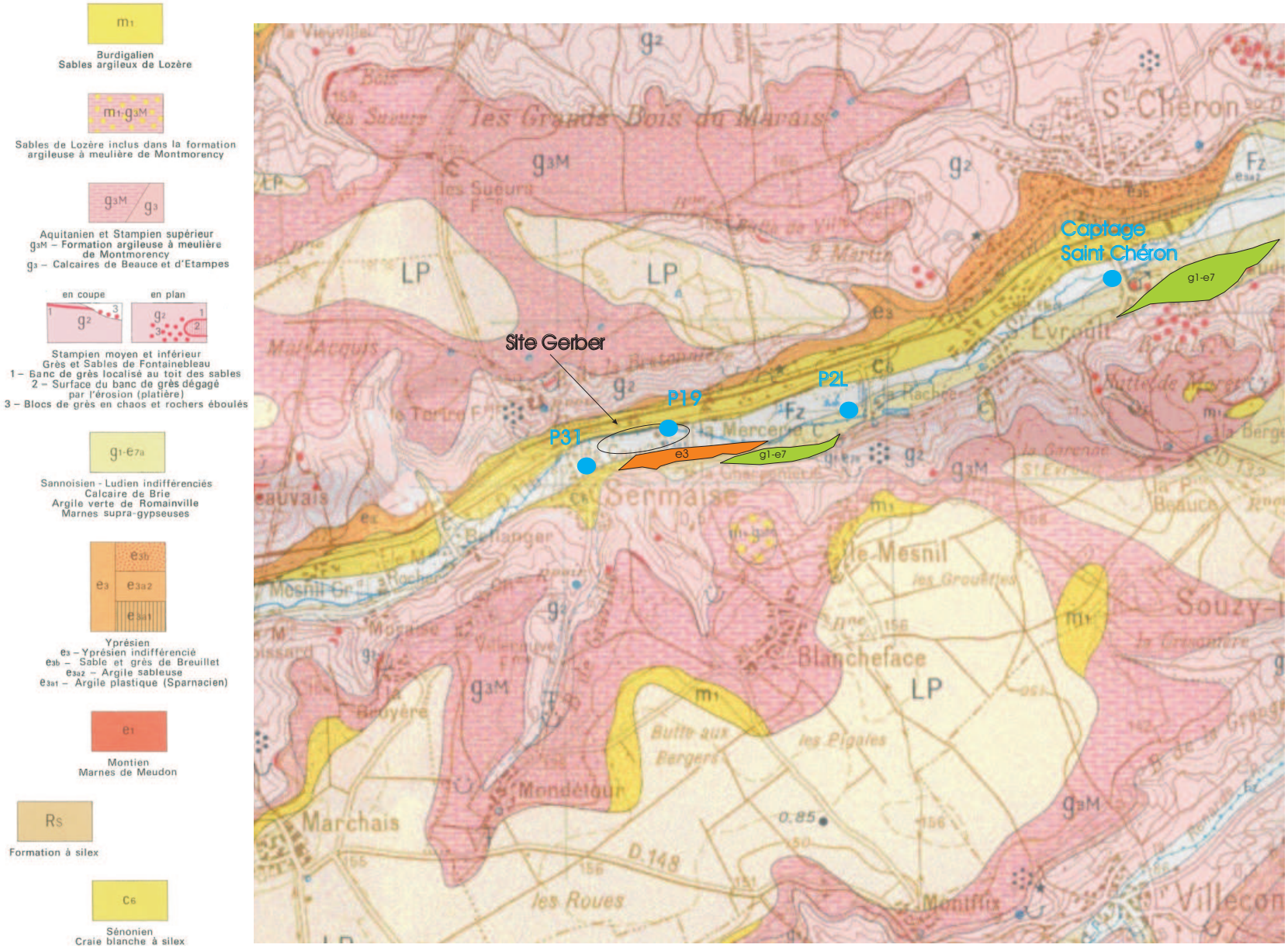


FIG. 18 – *Géologie au droit du site Gerber*

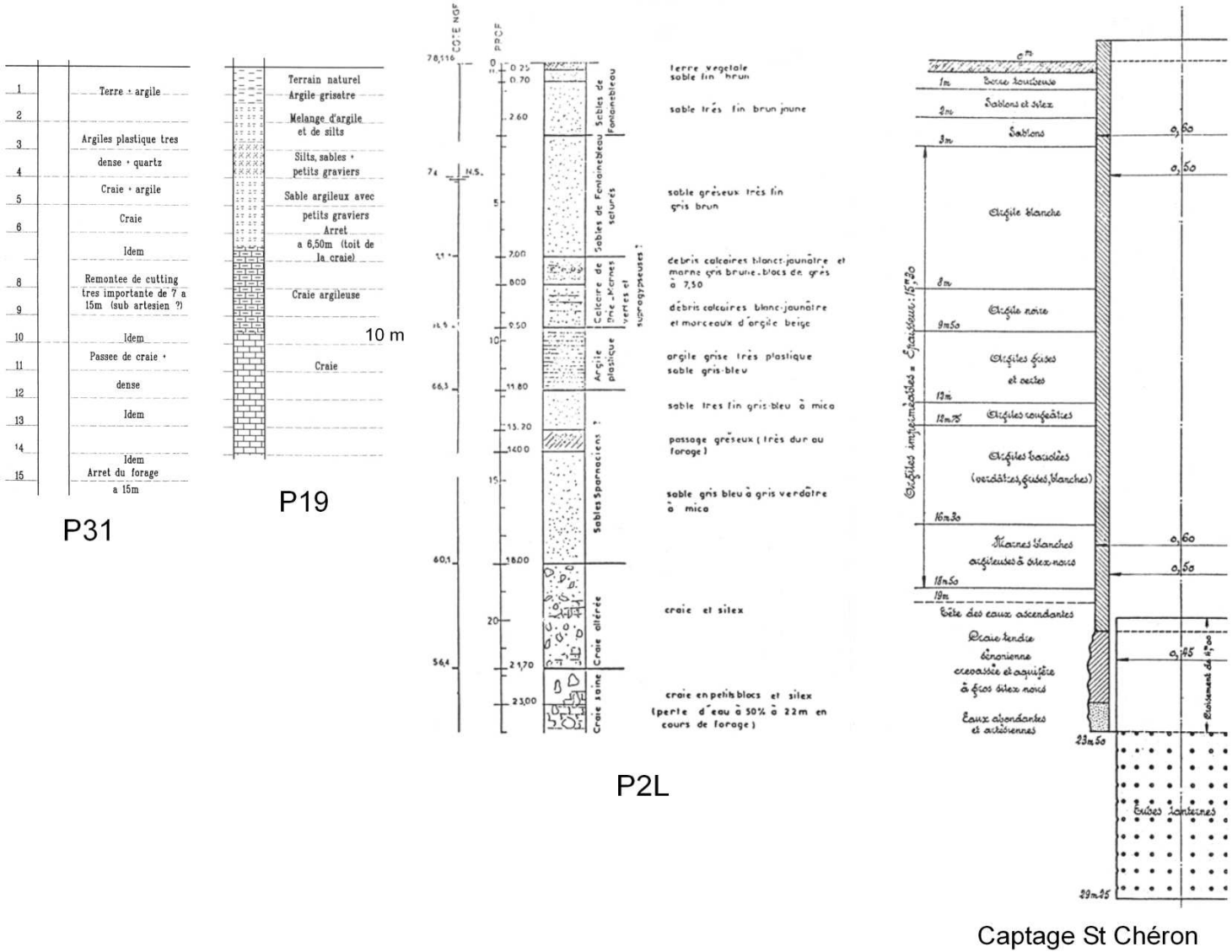


FIG. 19 – *Coupes lithologiques des points d'eau P31, P19, P2L et forage de St Chéron (d'après l'étude ATOS 1998 mentionnée annexe G, page 289 et la base documentaire du BRGM Ile de France)*

Du point de vue structural, le toit de la craie est affecté par un anticlinal Est-Ouest (l'anticlinal de la Remarde), qui vient mourir dans la Vallée de la Seine à Corbeil (voir figure 20) [1].

Cette disposition tectonique est responsable :

- *de l'affleurement de la craie Sénonienne à Sermaise et de son enfoncement à plus de 20 mètres de profondeur à St Chéron,*
- *et d'une lacune (disposition de haut fond) entre le Crétacé Supérieur et le Stampien (Sables de Fontainebleau) : les formations de l'Eocène (à l'exception du Sparnacien) et de l'Oligocène Inférieur sont en majorité érodées au droit de la Vallée de l'Orge et du coteau Nord, mais présentes au niveau du coteau Sud (voir figure 20).*

Dans la vallée de l'Orge, la formation de la craie Sénonienne passe donc progressivement sous recouvrement tertiaire (transgressif sur la craie) à l'Est du site. On observe ainsi :

1. la présence d'Oligocène et d'Eocène (Sannoisien - Ludien indifférenciés et Argiles Vertes et Marnes Supragypseuses) au niveau du captage de St Chéron,
2. une deuxième lentille de ces formations à la Mercerie (figure 18), sans doute responsable de la source du Moulin de la Rachée, ainsi que la présence d'Yprésien. L'Yprésien (sables et grès) est détecté au niveau du piézomètre P2L.

Cette évolution de la lithologie est illustrée figure 19.

1.1.2.2 Formations géologiques locales

Quatre formations sont reconnues sur le site Gerber :

1. **des remblais divers** sur la quasi-totalité du site, localement très épais (>4 m). Ils sont constitués de sols limono-sableux et argileux, peu perméables, provenant probablement de l'ancienne couverture du site, de sables fins, propres, bien classés, provenant d'une carrière à proximité, de terre caillouteuse et de débris divers d'origine inconnue.
2. **Des argiles de couverture** : argiles limono-sableuses à sables fins argileux à très argileux, d'épaisseur moyenne de 2 mètres (peut atteindre 4 m d'épaisseur).
3. **Des sables et graviers** (argileux à propre) d'une épaisseur moyenne de 2 à 3 mètres. Peut être réduite à rien.
4. **La craie Sénonienne** apparaît entre -5 et -10 mètres de profondeur. La craie est plus profonde au niveau de l'ancien site de Debono (-10 à -18 mètres au lieu-dit de la Rachée, un kilomètre en aval du site, cf. P2L figure 19). Les premiers mètres sont altérés.

1.1.3 Contexte hydrologique

1.1.3.1 Précipitations

Les données fournies par la station météorologique de Brétigny-sur-Orge indiquent une moyenne annuelle de 620 mm d'eau précipitée sur la période 1980-2000, avec des maxima en octobre et décembre (60 à 61 mm en moyenne mensuelle), et des minima en février et en août (42 à 43 mm).

[1] La série crayeuse du Crétacé a subi des efforts tectoniques, contrecoups de la phase alpine, qui se sont traduits par des plissements à grands rayons de courbure et par une fissuration importante. La microfissuration est faible, voire inexistante. La macrofissuration est très abondante sur toute la série crayeuse. La craie Sénonienne est caractérisée par des fissures verticales très nettes, fermées et de maille resserrées [Porel, 1988].

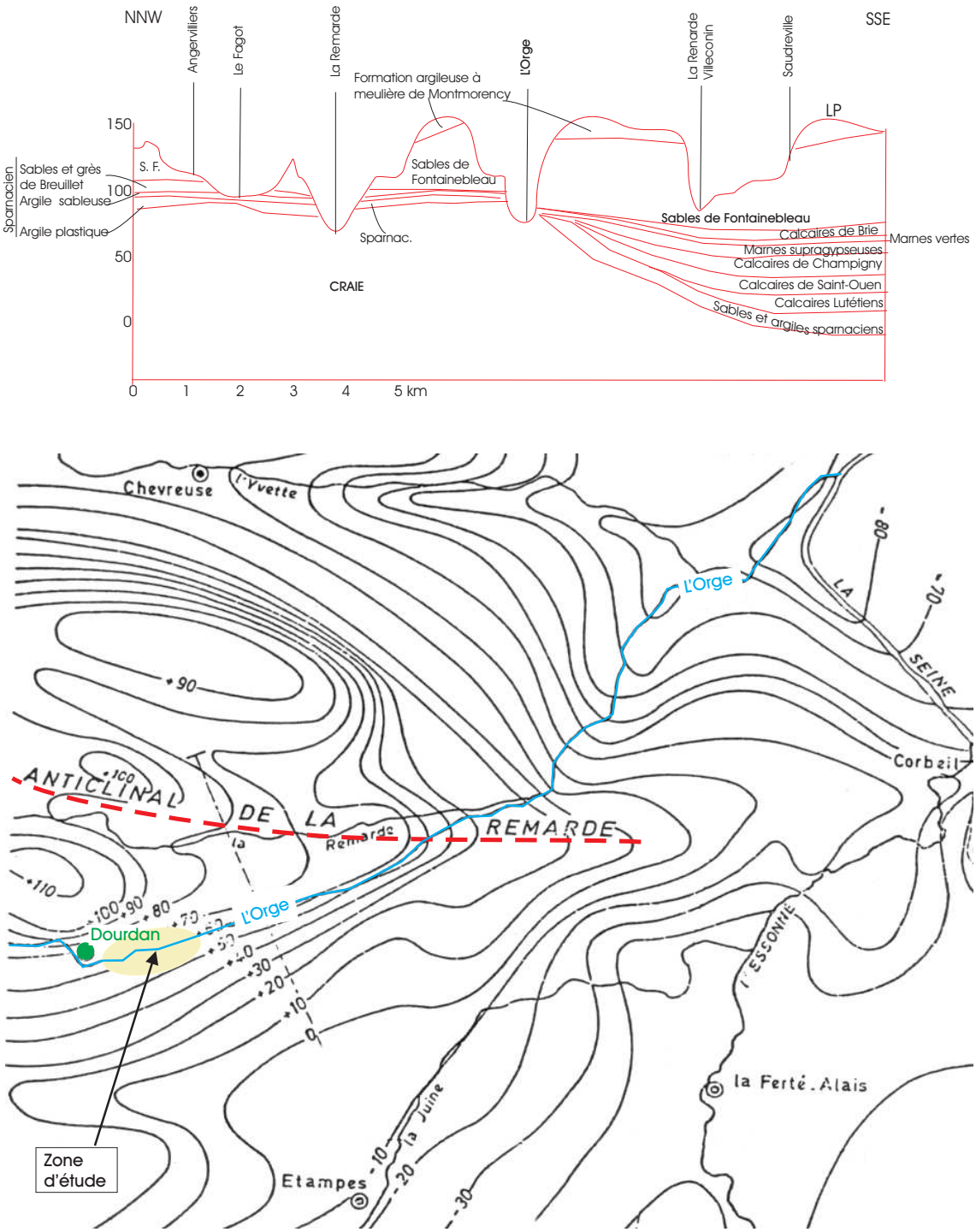


FIG. 20 – *Coupe géologique perpendiculaire à la vallée de l'Orge et isohypses du toit de la craie*

1.1.3.2 Régime du cours d'eau Orge

Le site est encadré au Nord et au Sud par deux bras de l'Orge, qui se rejoignent à l'Est du site. Le bras Sud correspond à l'ancien lit de l'Orge. *Le bras Nord de l'Orge est canalisé. Il se*

trouve à 3,5 m en surplomb par rapport au terrain naturel au niveau de l'ancien moulin et reçoit l'essentiel du débit.

L'Orge et ses affluents drainent un bassin versant de 900 km^2 à l'exutoire. Celui-ci est caractérisé par un débit spécifique moyen de 3.5 l/s.km^2. Des niveaux et débits sont mesurés, à proximité de Sermaise, à la station de St Evroult (bassin versant de 114 km^2). Sur la période 1980-2000, les débits moyens mensuels varient de 206 l/s au mois d'août à 422 l/s en décembre, avec un débit moyen annuel de 318 l/s.

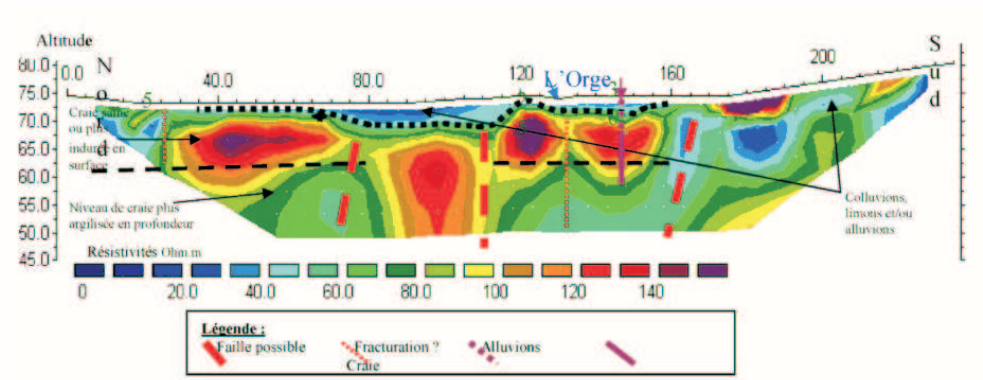
1.1.4 Contexte hydrogéologique

1.1.4.1 Aquifères mis en évidence

Deux formations aquifères se différencient dans la vallée de l'Orge :

l'aquifère des alluvions : niveaux graveleux/sableux des alluvions anciennes et limons, de puissance 5 à 10 mètres sur le tronçon de vallée étudié ;

l'aquifère de la craie du Sénonien : les propriétés aquifères de la craie sont observées sur les 15-20 premiers mètres de craie (voir un exemple de profil géoélectrique à proximité du site présenté figure 21).



Le profil montre la structure de la Vallée de l'Orge en aval proche du site : 5 à 6 mètres d'alluvions au centre de la vallée (très conducteurs de par la présence d'argiles et d'un panache salin) surmontant la formation de craie à silex du Sénonien. La craie est fracturée et présente des poches très conductrices en profondeur, caractérisées par la présence de polluants, observables dans les piézomètres implantés au droit des fractures).

FIG. 21 – *Profil géo-électrique en travers de la Vallée de l'Orge, d'après [Gester* et al.*, 2002]*

En plus de ces deux formations, il faut noter la formation des Sables de Fontainebleau et les formations Eocène propres aux coteaux de part et d'autre de la vallée de l'Orge et à la vallée de l'Orge en aval du site Gerber.
D'après la notice de la carte géologique de Dourdan :

- l'ensemble de ces formations constituent des réservoirs aquifères, à l'exception des Argiles Plastiques qui déterminent des sources à leurs affleurements,
- l'extension de la formation argileuse est limitée et les échanges latéraux entre les différentes formations sont possibles.

La notice rapporte que ces différents réservoirs ne sont intéressés que par une seule nappe, en relation étroite avec le réseau hydrographique, qui se divise en deux au droit du développement de la série Eocène.

Ainsi les trois configurations hydrogéologiques observables pour la craie [Porel, 1988], sont présentes au voisinage du site :

- en affleurement où elle constitue les plateaux de la région et où elle est directement alimentée par infiltration efficace ;
- sous recouvement alluvionnaire (en vallée), elle s'avère très aquifère dans la zone de circulation de l'eau. Elle reçoit d'importants débits de drainance en provenance des alluvions et circule en semi-captivité.
- Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone d'affleurement, elle est de moins en moins perméable, ne reçoit aucun apport par son toit et devient captive.

Les trois configurations se présentent aux environs du site Gerber.

Il n'y a pas beaucoup de points d'eau situés sur les plateaux et captant la craie permettant d'apprécier en détail la relation alluvions-craie en bordure de plaine. [Mégnien, 1979] rapporte, pour les formations crayeuses du Bassin de Paris, qu'une grande partie de l'alimentation de la nappe alluviale provient des coteaux crayeux. Il n'y a pas de discontinuité de la surface libre au passage craie-alluvions, mais le gradient hydraulique dans la craie est cinq à dix fois plus fort que celui observé dans la région centrale des alluvions.

1.1.4.2 Piézométries

Actuellement, une cinquantaine de piézomètres fonctionnels existent sur site et aux environs (proches à lointains), ainsi que 5 échelles limnimétriques, qui ont fait l'objet de campagnes piézométriques mensuelles de 2001 à 2003. Ces piézomètres sont essentiellement au droit du site pour les alluvions et plutôt en aval pour la craie (voir figures 22 et 23, page 115).

La piézométrie observée dans les alluvions et dans la craie le 25 janvier 2002 (période d'eaux moyennes utilisée comme référence pour la modélisation) est présentée figure 25, page 116.
L'écoulement principal est orienté d'Ouest en Est. Au droit du site, le niveau piézométrique se trouve entre -0,5 et -1,5 m par rapport au niveau du sol dans les alluvions. *La nappe alluviale est essentiellement influencée par le canal constitué par le bras Nord de l'Orge.* Le bras Nord de l'Orge alimente la nappe alluviale, qui est drainée au Sud par le bras Sud. Compte tenu de la canalisation du bras Nord de l'Orge et de sa situation de surplomb par rapport au terrain naturel, il est probable que la nappe de la craie soit alimentée par celle des alluvions au Nord-Ouest du site Gerber.

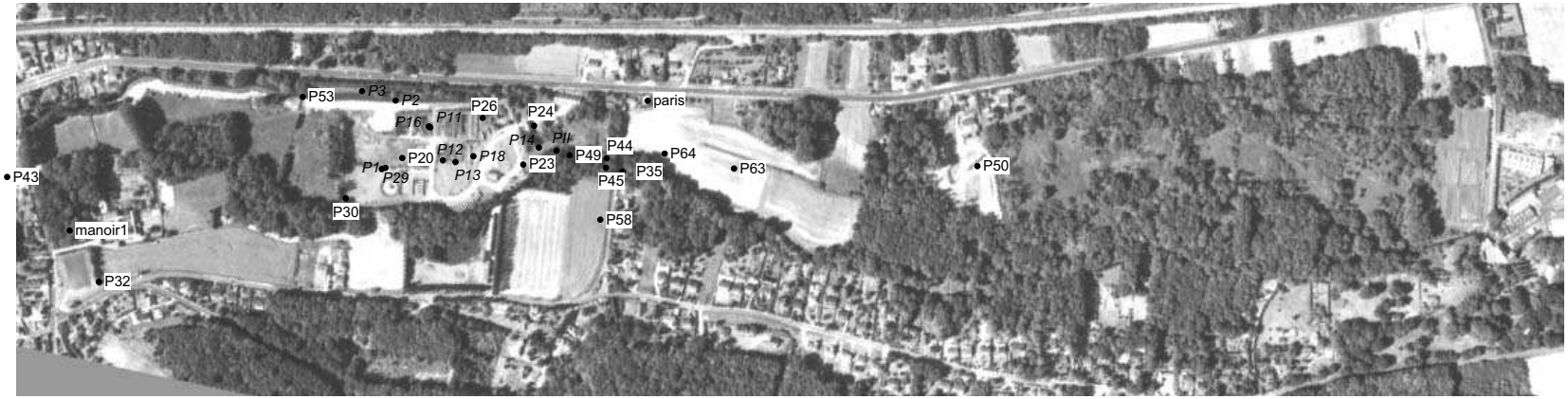


FIG. 22 – *Piézomètres fonctionnels implantés dans les alluvions (texte à fond blanc) et mixtes alluvions-craie (italique), état 2002*

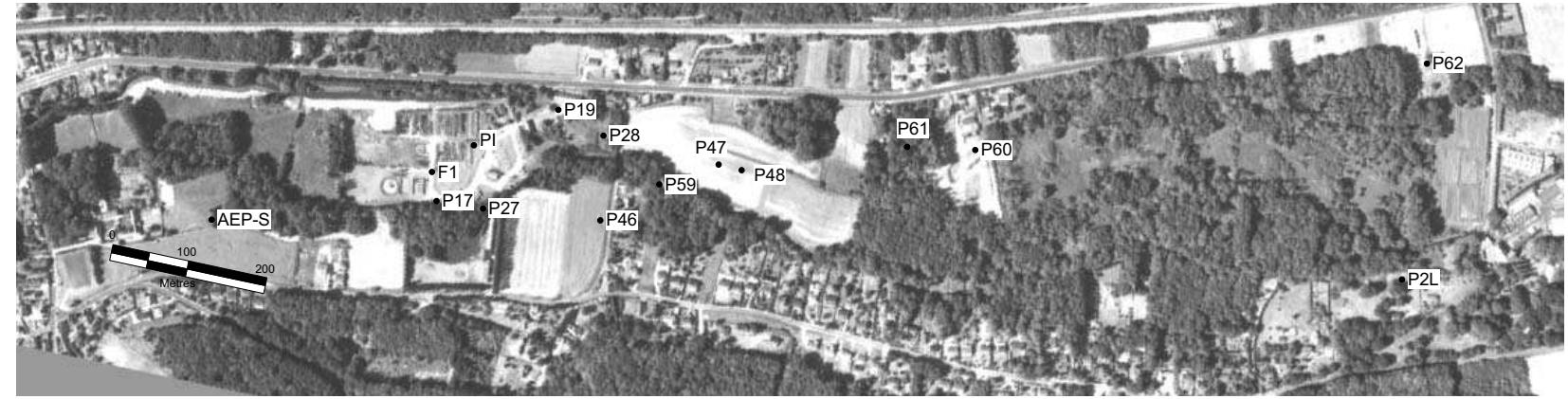


FIG. 23 – *Piézomètres fonctionnels implantés dans la craie (état 2002)*

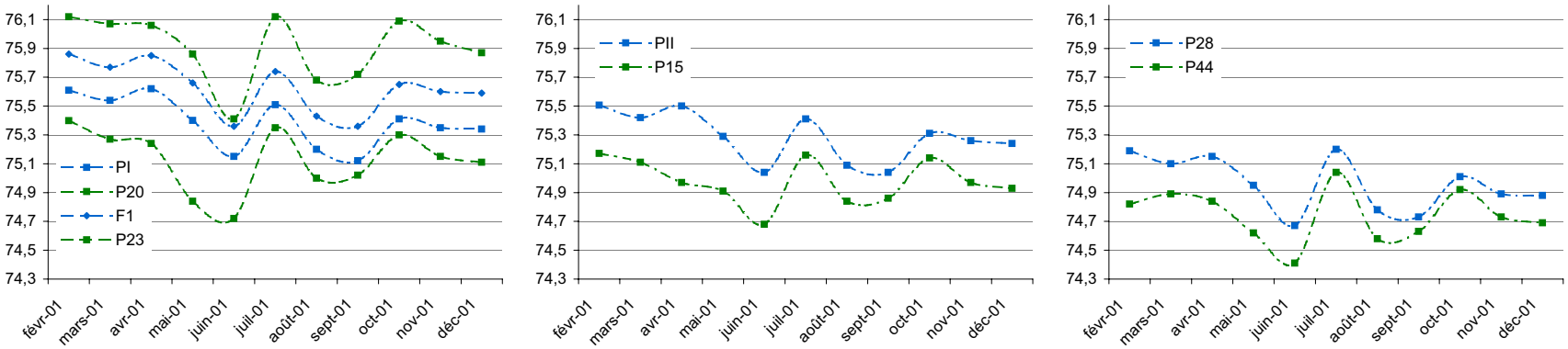


FIG. 24 – *Relations alluvions (vert) / craie (bleu) au droit de piézomètres "doublets", 2001 : (a) : sur site : P20 et P23 sont repectivement situés en amont et en aval proche de PI et F1, (b) : amont confluence, (c) : aval confluence*

FIG. 25 – *Piézométrie des alluvions (vert) et de la craie (bleu), eaux moyennes (25 janvier 2002)*

La figure 26 présente les niveaux relevés au cours de l'année 2001 dans certains piézomètres des alluvions et de la craie, localisés entre les communes de Sermaise et de St Chéron. Au cours du suivi mensuel réalisé sur un an, le niveau des deux nappes a oscillé de 40 à 80 cm entre les périodes de basses et hautes eaux. *Les nappes des alluvions et de la craie ont le même comportement, ce qui traduit une même zone d'alimentation.*

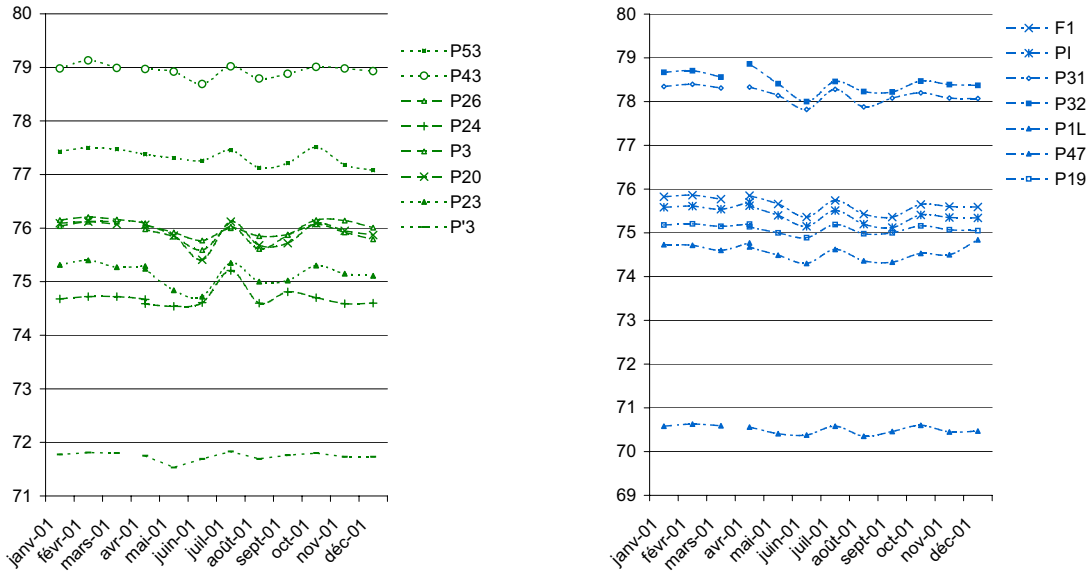


FIG. 26 – *Evolution de la piézométrie des alluvions (vert) et de la craie (bleu) sur l'année 2001*

Il y a très peu de piézomètres à la craie sur le site. Le réseau piézométrique actuellement en place permet tout de même de constater que *la nappe de la craie est captive à l'Est du site, au moins à partir de la confluence de l'Orge* (voir les niveaux relevés au droit des doublets [2] (PII/P15) et (P28/P44) rapportés en figure 24, page 116). Cette configuration est observable en hautes eaux et en basses eaux. En 2001, la différence de niveau entre les deux nappes est de l'ordre de 30 à 40 cm en aval proche du site, elle atteint 70 cm au lieu-dit La Rachée, à un kilomètre en aval du site. Les niveaux semblent confondus au droit du site (voir figure 24, page 116, piézomètres F1, P1, P20 et P23).

1.1.4.3 Perméabilités

Le tableau 16 récapitule les données de perméabilités disponibles sur le site ou à proximité :

1.2 Les Etablissements GERBER

Le descriptif détaillé de l'activité des Etablissements GERBER et de l'historique de la contamination et du suivi du site figure en annexe H, page 293.

Les Etablissements GERBER (ou Produits Chimiques du Hurepoix) a exercé, de 1952 à 1992, une activité de régénération de solvants organo-halogénés provenant de divers industriels de la région parisienne (industrie de l'automobile ou de la peinture comme Renault, Panhard, Corona

[2] Il ne s'agit pas de piézomètres réalisés expressément pour étudier les relations alluvions / craie, et ils sont donc assez distants les uns des autres.

Aquifère	Référence	Descriptif essai de pompage	K ou T, S
Sables et graviers	Atos 1998	Essai de pompage sur le piézomètre alluvions/craie P9 (6 heures, forage crépiné sur toute la hauteur : 2,5 m d'argile, 7 m de sable et gravier, 2,5 m de craie, 5 piézomètres de surveillance)	K = 1 à 4.10^{-4} m/s
	[Gester *et al.*, 2002], 2001	Essais Lefranc dont un à l'extérieur du site (P43)	T = $8.10^{-4} m^2/s$
	[Gester *et al.*, 2002], 2001	Essais d'interférence sur P44 et suivi sur P45 et 49, crépinés exclusivement sur les alluvions	T = $6.10^{-4} m^2/s$
Craie	BRGM, 1983	Suivi remontée sur l'ancien forage AEP de Sermaise à la craie, crépiné sur 21 m (débit d'exploitation de 40 m^3/h)	T = $3,7.10^{-3} m^2/s$
		Observation de la remontée dans un piézomètre craie + alluvions (crépiné dans 6 m d'alluvions et 6 m de craie), situé à 100 m de l'ancien forage AEP de Sermaise	T =$1,7.10^{-2} m^2/s$ S = 0,085
	BRGM, 1987	Pompage d'essai dans la craie (146 heures à débit constant de 18 m^3/h, suivi de la descente sur 7 piézomètres d'observation) sur F1, crépiné sur 17 m de craie	T = $5.10^{-3} m^2/s$ S = 0,001
	BRGM, 1988	Pompage longue durée dans F1 (débit moyen de 19,1 m^3/h, remontée suivie pendant 4 jours sur 6 points d'observation)	T = $3.10^{-3} m^2/s$ S = 0,08
	[Gester *et al.*, 2002], 2001	Essais d'interférence sur P47, suivi sur 48	T = $1,5.10^{-2} m^2/s$ S = 0,001

TAB. 16 – *Perméabilités locales, Site Gerber*

ou Valentine).

Dans les années quatre-vingt, la capacité de l'usine déclarée à la DRIRE était de 20 t/j pour l'acétone et 10 a 15 t/j pour les autres produits. Les résidus de distillation sont des graisses, huiles, solvants et pigments. La figure 27 schématise l'organisation de l'exploitation à cette époque (la lagune et le tas sont postérieurs à l'activité).

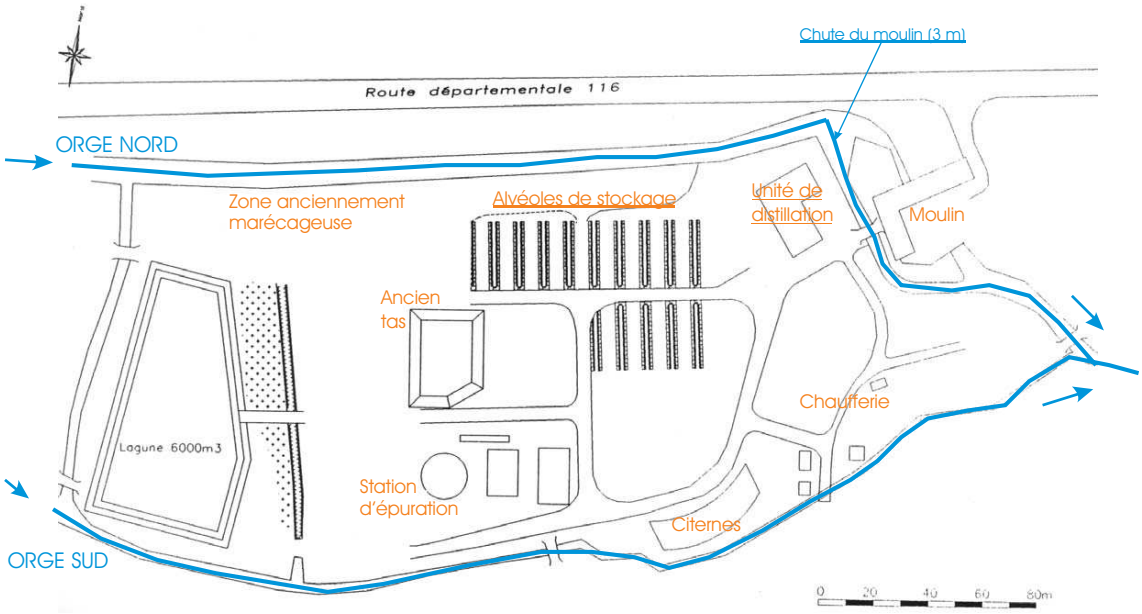


FIG. 27 – *Plan du site Gerber*

Les fûts réceptionnés pour régénération étaient stockés sur zone non imperméabilisée avec infiltration probable de polluant dans le sous-sol, du fait de l'altération des fûts par la rouille ou par les produits chimiques contenus. La société réceptionne des produits qu'elle ne peut pas traiter (huiles usagées, huiles solubles, produits non régénérables). *Une grande quantité de déchets n'est donc pas éliminée et les pratiques d'épandage sur sol nu ou de lagunage sont observées dès 1959. Les sols ont été remaniés sur la quasi-totalité du site, sur une profondeur de 2 à 4 mètres. Les fosses sont aujourd'hui remblayées et non localisables.*

En 1972, un amoncellement de l'ordre de 10 000 fûts de 200 litres est constaté sur le site (une photo d'une partie du site, prise par la gendarmerie à l'époque, est présentée figure 28, photo de gauche).

Au premier plan de la photo de gauche figure l'Orge Nord, puis la zone marécageuse où l'on distingue une tranchée remplie de fûts en vrac et finalement le stockage des fûts au second plan.

Fig. 28 – *Site Gerber en exploitation (DRIRE, 1972-1974) à gauche, et en 2001 à droite*

Un arrêté préfectoral de suspension provisoire prescrit aux établissements Gerber d'évacuer les fûts pleins et les résidus liquides entreposés dans les fosses. L'usine recommença à fonctionner en 1975 : au cours des années de suspension, les fosses sont rebouchées (on ne sait pas ce que sont devenus les contenus), une partie des déchets est incinérée ou évacuée, des zones compartimentées pour le stockage des fûts sont crées et un stock évalué entre 6 000 à 8 000 fûts est encore présent sur site.

En 1983, le captage AEP de Sermaise, situé à quelques centaines de mètres en amont du site GERBER et qui capte la formation de la craie, est fermé en raison d'une contamination aux solvants chlorés. Une pollution significative de la nappe et des sols par des solvants chlorés, des BTEX et des phénols est détectée. Depuis 1984, *divers travaux de reconnaissance ont mis en évidence et précisé l'existence d'enfouissements -en vrac et en fûts- massifs sous le site, en particulier sous les alvéoles de stockage en béton construites en 1972-1973.* Il est probable que la plupart des enfouissements ont eu lieu pendant cette période.

Divers arrêtés préfectoraux ont mis en demeure les établissements Gerber de réaliser les études préalables à la décontamination du site, de faire dépolluer le site et de limiter le nombre de fûts stockés. La majeure partie des prescriptions émises par le Préfet n'est pas respectée et la cessation d'activité et la liquidation judiciaire de l'entreprise sont ordonnées en 1993.

Depuis 1984, différentes phases de travaux et d'études ont été mises en oeuvre (détaillées en annexe H, page 293) :

- en premier lieu de travaux de fouilles et de dépollution, avec en particulier la campagne d'excavation d'environ 4 000 fûts et 8 000 m^3 de terres polluées, réalisée en 1993 par Géoclean,
- et depuis la fin des années quatre-vingt-dix, des études plus spécifiques à la caractérisation globale de la source, à l'étude comportementale des panaches et des risques pour la santé humaine, dont la réalisation d'investigations complémentaires et d'une Etude Détaillée des Risque (EDR) confiée par l'ADEME au Groupement Gester, CSD Azur et Sogreah et réalisée en 2001-2003.

L'ensemble des données collectées lors de ces différentes phases de travaux et d'études (campagnes piézométriques, mesures de la qualité des eaux et des sols, réseaux de surveillance) est rapporté en annexe I, page 297.

Les campagnes de mesure de qualité (des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols) les plus riches en termes de points échantillonnés et de composés analysés datent de 1998 et de la période 2001-2003. Il est à noter que la corrélation temporelle entre les différentes campagnes de suivi réalisées depuis 1984 est délicate compte tenu de la destruction ou de l'abandon progressif des anciens points de mesures au fil des travaux ou études.

Les campagnes réalisées sur la période en 2001-2003 sur les eaux ont concerné jusqu'à une trentaines de points d'eau, crépinés dans les alluvions ou dans la craie et ont porté sur une gamme élargie de paramètres au départ (tels que OHV, phénols et chlorophénols, HAP, phtalates, BTEX, métaux, PCB, pesticides, solvants polaires), puis plus restreinte. Les paramètres de l'atténuation naturelle ont été mesurés en 2001 uniquement. Les récentes investigations sur la source ont abouti à environ 90 analyses de sols plus ou moins pollués et de fûts et ont porté sur les mêmes composés que les analyses de qualité d'eau.

1.3 Caractéristiques de la source contaminante organique en 2001 : localisation et forme, composition et estimation de la masse encore en place

1.3.1 Localisation et forme de la pollution

A l'issue de la caractérisation de la source, il s'avère que tout le site est plus ou moins pollué, berges de l'Orge comprises. Les zones les plus contaminées, correspondant aux enfouissements et épandages massifs, sont situées dans la moitié Nord-Est du site, au droit des alvéoles de stockage, de l'ancien tas et de l'unité de distillation.

La pollution est observée sous plusieurs formes : pollution libre flottante et lourde, pollution dissoute disséminée dans la nappe, pollution à l'état pâteux et pollution liquide ou solide encore

enfermée dans des fûts. Les pollutions retrouvées en surface sont concentrées dans des remblais et dans les zones d'enfouissement des fûts. Les pollutions retrouvées plus en profondeur sont les pollutions dissoutes ou coulantes. Elles touchent la base des sables graveleux, voire la nappe de la craie.

Au fil des études, le terme source a été scindé en trois composantes :
- les fûts (55 à 85% des fûts caractérisés lors des fouilles étaient pleins selon les gisements),
- les terres très polluées,
- et les terres peu polluées.

On ne s'intéressera dans le cadre de ce travail, qu'aux fûts et aux terres très polluées, qui constituent la source principale de pollution.

D'après les récentes investigations réalisées sur la source par [Gester *et al.*, 2002], *les terres très polluées et les fûts correspondent à un volume de l'ordre de 25 000 m^3, soit un tonnage de 42 500 t pour une densité de 1.7 t/m^3. Les fûts encore en place ont été estimés au nombre de 2 150 (+ ou - 20%), enfouis entre 2 et 4 mètres de profondeur.*

1.3.2 Polluants organiques individuellement détectés

Les polluants organiques recherchés et détectés dans les eaux souterraines et dans les sols sont essentiellement :

des hydrocarbures d'origine pétrolière : benzène, toluène, éthylbenzène et xylène (BTEX)

et des hydrocarbures organohalogénés volatils (OHV) : tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dichloroéthylène, chlorure de vinyle, tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichlorométhane, 1.1.1 et 1.1.2 trichloroéthane, 1.2 dichloropropane et 1.3 dichloropropane.

D'autres produits divers sont détectés comme des solvants polaires (méthyléthylcétone, methylisobutylcétone, isopropanol), PCB, HAP, phénols-crésols, chlorophénols, chlorobenzène et phtalates, *mais les teneurs observées sont moindres que pour les BTEX et OHV.*

1.3.3 Polluants organiques effectivement en place

Il n'est pas possible de connaître la composition complète du carbone organique d'origine anthropique constitutif de la source, car, du fait du très fort degré de pollution et des interférences générées lors des analyses, le nombre de substances détectées a été limité (les limites de quantification ont dû être relevées jusqu'à mille fois la limite de quantification habituellement atteinte). *La réflexion sur la composition de la source est donc fondée sur les teneurs en carbone organique dissoutes dans les eaux souterraines* : par la suite, on appelera COT le carbone organique total (d'origines naturelle et anthropique) et $CO_{anthropique}$ le carbone organique d'origine anthropique (COT moins le bruit de fond naturel $CO_{naturel}$), représentatif de la globalité de la source.

Les polluants détectés dans les eaux du site Gerber représentent une proportion variable du $CO_{anthropique}$ dissous actuellement observé au droit du site. Pour les quatre piézomètres présentés dans le tableau 17 (piézomètres choisis parmi les plus pollués du site) :
- *les polluants détectés représentent 5 à 56 % du $CO_{anthropique}$,*
- *les OHV représentent 9 à 37 % des polluants détectés, et les BTEX 63 à 88 %.*

Paramètres analysés	**PI craie**	**P26 alluvions**	**P14 alluvions**	**P20 alluvions**
	source	**aval**	**aval**	**source**
Polluants détectés (mmol/l C)	3,6	3,5	7,8	16,3
COT (mmol/l C)	72,4	11,3	14,0	76,2
$CO_{naturel}$	0,17 mmol/l C			
Polluants détectés/$CO_{anthropique}$ (%)	**4,7**	**31,0**	**55,7**	**21,4**
OHV/Polluants détectés (%)	**9,0**	**25,4**	**36,8**	**9,7**
Phénols chlorophénols/Polluants détectés (%)	6,8	6,1	0,0	2,2
HAP/Polluants détectés (%)	0,0	0,1	0,0	0,0
Phtalates/Polluants détectés (%)	0,1	0,1	0,0	0,0
BTEX/Polluants détectés (%)	**84,1**	**68,3**	**63,2**	**88,1**
4 éthènes chlorés étudiés/OHV (%)	**90,2**	**43,5**	**16,4**	**3,9**
4 éthènes chlorés étudiés/polluants détectés (%)	8,1	11,1	6,1	0,4
4 éthènes chlorés étudiés/$CO_{anthropique}$ (%)	0,4	3,4	3,4	0,1
Appréciation de la dégradation (paramètres en mmol/l C)				
CO_2	**12,3**	**<0,02**	**14,6**	**6,1**
Chlorures retraduits en équ. C (sur la base de la formulation moléculaire du TCE)	**11,1**	**1,7**	**6,1**	**3,4**

Les relevés figurent en détail en Annexe J, page 303. La localisation des piézomètres sur le site est schématisée figure 29, page 125.

TAB. 17 – *Composition de la matière organique dissoute (PI, P26, P14 et P20 en février 2001)*

On constate que pour les deux piézomètres les plus pollués, caractéristiques de la zone source, PI (craie) et P20 (alluvions), l'ensemble des polluants détectés ne représentent, en valeur carbone, qu'une part mineure du $CO_{anthropique}$ observé dans les eaux. Les polluants détectés participent de façon plus importante au $CO_{anthropique}$ dans les deux piézomètres aval, moins pollués.

Le $CO_{anthropique}$ non caractérisé lors des analyses peut être composé de polluants constitutifs de la source et/ou de produits intermédiaires de dégradation (à l'exception du P26, dont l'eau a un pH incompatible avec la vie microbienne, les piézomètres témoignent, de par les teneurs en CO_2 et chlorures observées, d'une forte biodégradation). Compte tenu de l'enrichissement relatif en OHV et BTEX des piézomètres situés en aval, il semble que ces composés-ci soient plus réfractaires à la dégradation que la partie complémentaire non caractérisée.

Nous soulignons que *ces observations ne sont pas transposables à la source-sol*, du fait de l'entrée en dissolution différentielle des divers composés, mais améliorent néanmoins la compréhension du système.

1.3.4 Masses de TCE et PCE en place en 2001

Compte tenu du mode de contamination, les teneurs en polluants observées dans les sols sont très hétérogènes au droit de la source. Les teneurs en OHV totaux peuvent atteindre plusieurs g/kg dans les terres très polluées et les fûts.
Le tableau 18 rapporte les masses de TCE et PCE estimées comme encore en place en 2001, sur la base de investigations sur la source réalisées par [Gester *et al.*, 2002] [3].

[3]Estimation du tonnage et de la composition des terres très polluées par tranches de sol et des fûts à partir de 15 analyses de fûts et 20 analyses de terres très polluées en 2000 et 2001.

Masse en place en 2001	**PCE (t)**	**TCE (t)**
Terres très polluées	**3,8**	**25,5**
Fûts	**0,1**	**0,4**

TAB. 18 – *Estimation des masses de PCE et TCE enfouies sur le site Gerber (2000-2001)*

On constate que l'essentiel de la source d'éthènes chlorés "pères" encore en place semble constitué par du TCE et que la masse de polluants contenue dans les fûts est très limitée par rapport à celle détectée dans les terres très polluées.

1.3.5 Masse de carbone organique en place en 2001

Nous nous intéressons ici à la source de carbone organique dans sa globalité, dans la perspective de la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés avec prise en compte du contexte de pollution mixte. Les données disponibles concernant les mesures en COT, DBO et DCO propres au site Gerber sont rapportées en annexe I, page 301.

L'évaluation de la masse de matière organique totale présente sur le site Gerber a été réalisée sur la base des mesures les plus représentatives de la source, c'est à dire d'analyses de COT réalisées par IRH-Environnement sur les 1 500 m^3 de terres très polluées excavées en 1994 (81 échantillons prélevés selon un protocole normalisé). L'analyse du COT sur un échantillon moyen représentatif du tas donne 60 g C/kg de matières sèches (MS), alors qu'il est observé un bruit de fond naturel de $CO_{naturel}$ dans les sols de l'ordre de 20 g C/kg de MS. Cette valeur est compatible avec les teneurs analysées sur les terres très polluées en 2001.

On en déduit donc une teneur de $CO_{anthropique}$ pouvant potentiellement participer à la réduction du milieu (au delà de l'état naturel de référence) de l'ordre de 40 g C/kg de MS de terres très polluées, soit 4 % en 1994. Cette teneur de $CO_{anthropique}$, attribuée aux 42 500 t de terres très polluées estimées en 2001, conduirait à une masse de *1 700 t de CO source-sol.* La masse source de CO effectivement en place en 2001 doit être réactualisée sur la base de l'estimation, par la modélisation, du flux de CO émis par la source sur la période 1994-2001.

1.4 Etat de stabilité de la contamination

L'évaluation de l'atténuation naturelle peut en partie se baser sur l'interprétation de l'évolution temporelle des concentrations dissoutes, qui peut être l'indice d'un changement de la capacité d'atténuation naturelle, si l'état *stable* de la source est avéré par ailleurs. En effet, si l'évolution temporelle des concentrations est consécutive à une fluctuation temporaire de l'émission des polluants par la source (et non à une variation de l'intensité de la biodégradation, par exemple), *les conclusions, en termes d'efficacité de l'atténuation et de gestion du site pollué, deviennent très limitées.*

1.4.1 Variabilité temporelle de l'intensité d'émission de la source et état d'épuisement

Nous rapportons ici les essais expérimentaux et les observations *in situ* qui permettent d'apprécier l'évolution temporelle des flux émis par la source.

1.4.1.1 Comportement de la source vis à vis de la lixiviation

Des tests de lixiviations (3*16h) ont été réalisés par [Gester *et al.*, 2002] sur des terres très polluées et sur le contenu de fûts échantillonnés sur site : le taux d'extraction (proportion de la masse de composé mesurée dans le sol initialement et récupérée dans les lixiviats) des OHV varie de 10 à 40 %. Pour un même composé, il existe une grande disparité des taux d'extraction et des cinétiques de relargage du fait de la nature variable de la matrice et de la profondeur d'échantillonnage.

Il est donc difficile de déduire, à partir des observations locales de la composition des sols et de leur lixiviation, un comportement représentatif de la source. Nous adoptons donc une démarche indirecte, en estimant l'état de stabilité de la source sur la base de l'évolution temporelle des concentrations maximales dissoutes observées (voir le § 2.2.2, page 73, qui détaille les simplifications possible en matière de dissolution d'une source).

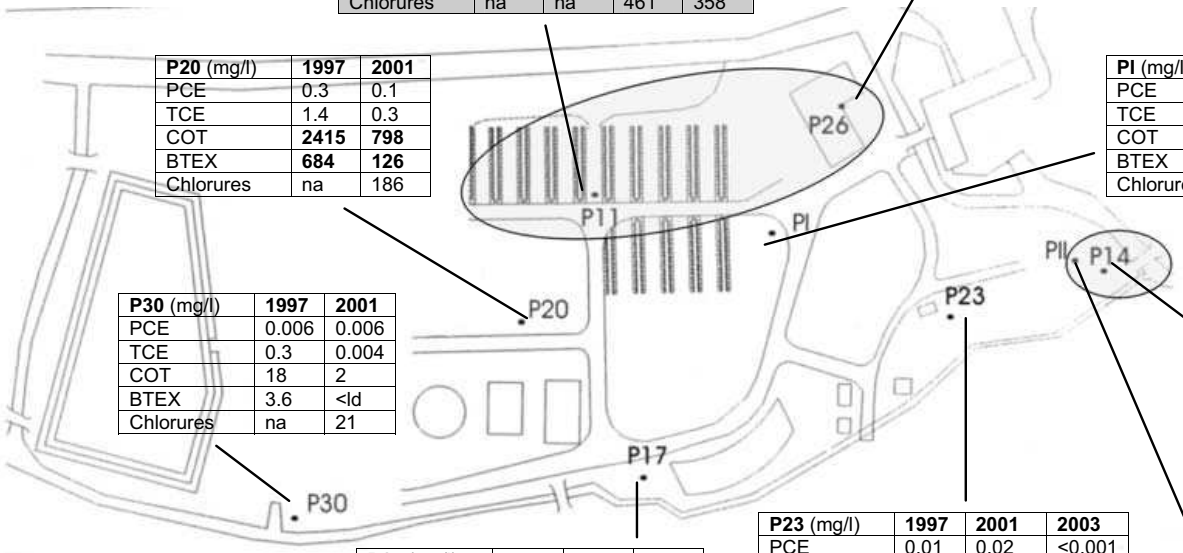
1.4.1.2 Evolution des concentrations maximales dissoutes observées

Les données disponibles concernant l'évolution temporelle et spatiale des concentrations dissoutes mesurées au droit de la source sont reportées à la figure 29, page 125, le suivi 2001-03 est également exploité en détail *infra*, figures 65, 66, page 158, et 67, 68, page 159.

On constate que :
- l'intensité maximale d'émission des polluants (solvants chlorés, BTEX, COT) est relativement stable de 1992 à 2003 au niveau de la zone source principale (cf. P11, P14 et P26, localisés sur la zone des terres très polluées et des fûts enfouis, et historiquement les plus pollués du site, à la fois pour les éthènes chlorés et les BTEX).
- les zones les moins polluées du site sont caractérisées par une diminution significative des concentrations en solvants et en BTEX depuis 5 à 10 ans, même si certains points demeurent encore très chargés.

Par ailleurs, des mesures de COT dissous au droit des piézomètres les plus pollués (exception faite des piézomètres à flottant) ont été réalisés par Atos-Environnement en 1997 et l'Anred en 1989. Les teneurs maximales observées sont du même ordre de grandeur, le millier de mg/l, à huit ans d'intervalle.

Ceci semble témoigner d'une relative stabilité du flux polluant émis à partir de la source principale des terres très polluées au Nord du site et de l'épuisement de la source secondaire des terres peu polluées au voisinage de la zone d'enfouissement, par atténuation naturelle.



P11 (mg/l)	**1989**	**1992**	**2001**	**2003**
PCE	na	0.09	0.16	0.001
TCE	na	29	0.04	0.001
COD/COT	**371**	na	**952**	na
BTEX	na	**153**	**220**	**89**
Chlorures	na	na	461	358

P26 (mg/l)	**1997**	**2001**	**2003**
PCE	**23**	**18**	**26**
TCE	**32**	**16**	**50**
COT	**47**	**102**	na
BTEX	**37**	**54**	**25**
Chlorures	41	154	128

P20 (mg/l)	**1997**	**2001**
PCE	0.3	0.1
TCE	1.4	0.3
COT	**2415**	**798**
BTEX	**684**	**126**
Chlorures	na	186

PI (mg/l)	**1997**	**2001**	**2003**
PCE	0.1	0.01	0.002
TCE	0.05	0.005	0.002
COT	na	629	na
BTEX	na	**36.9**	**1.7**
Chlorures	na	**687**	**90**

P14 (mg/l)	**1989**	**1992**	**2001**	**2003**
PCE	0.009	**0.7**	**0.9**	**2.3**
TCE	0.018	**0.3**	**0.4**	**1.4**
COD/COT	**1100**	na	**168**	na
BTEX	0.55	**55**	**77**	**48**
Chlorures	na	na	420	458

P30 (mg/l)	**1997**	**2001**
PCE	0.006	0.006
TCE	0.3	0.004
COT	18	2
BTEX	3.6	<ld
Chlorures	na	21

PII (mg/l)	**1997**	**2001**
PCE	0.07	0.014
TCE	0.04	<0.001
COT	na	6
BTEX	**8.2**	**2.4**
Chlorures	na	190

P23 (mg/l)	**1997**	**2001**	**2003**
PCE	0.01	0.02	<0.001
TCE	0.1	0.02	0.002
COT	na	29	na
BTEX	**7.5**	**4.5**	**4.1**
Chlorures	na	142	127

P17 (mg/l)	**1992**	**2001**	**2003**
PCE	0.06	0.009	0.001
TCE	0.04	0.002	0.003
COT	na	30	na
BTEX	**1.7**	**7.4**	**3.9**
Chlorures	na	78	59

Les piézomètres figurant en grisé correspondent aux points où l'on observe des concentrations du même ordre de grandeur à 5 ou 10 ans d'intervalle, les autres témoignent d'une diminution significative du niveau de concentration en COT, PCE, TCE et BTEX.

FIG. 29 – *Etat de stabilité de la source polluante*

1.4.2 Variabilité temporelle des concentrations dissoutes en aval dans les panaches : impact probable des travaux

Les concentrations en polluants dans les eaux souterraines ont été mesurées ponctuellement pendant les phases de travaux de 1992-93 et d'études en 1997-98. Depuis fin 2000, un suivi de la qualité des eaux souterraines et superficielles de fréquence trimestrielle est imposé par arrêté préfectoral sur différents polluants dont les solvants chlorés, les BTEX et la physico-chimie des eaux.

Dans la mesure où le commencement du suivi de la qualité d'eau (1997-98 et 2001) a été systématiquement concomitant aux travaux de reconnaissance de la source polluante, *on ne dispose pas de campagne de qualité des eaux pour le site à "l'état normal" non perturbé*, ceci à l'exception de la première campagne de mesure de qualité d'eau suite à l'arrêté préfectoral de 1999 (septembre 2000), sur quelques piézomètres du site (les principaux piézomètres situés à l'extérieur du site, en aval, ont été implantés après les premières perturbations, au cours de l'année 2001).

D'après le suivi 2001-03, il semble que les travaux de fouilles aient eu un impact sur les teneurs en polluants dissous mesurées à proximité de la source et plus en aval. A titre d'illustration, la figure 30 montre la corrélation possible entre les investigations réalisées sur le site en 2000 et en 2001 et l'évolution des concentrations observées dans les panaches dissous pour les piézomètres P23 et P28 (points situés dans l'axe du panache en aval de la source principale et suivis à partir de septembre 2000) : *les teneurs en éthènes chlorés semblent augmenter suite aux deux épisodes de fouilles*. On peut voir que l'incidence des fouilles d'investigation serait différente selon les polluants, la formation aquifère voire, peut-être, le niveau de pollution (les deux piézomètres sont caractérisés par un milieu anaérobie en 2001) :

- en P23, pollué à la fois en éthènes chlorés et en benzène, on observe un retour aux concentrations antérieures à la perturbation pour les éthènes chlorés et une stabilisation autour d'un nouveau niveau de concentration pour le benzène.
- en P28, on observe une stabilisation vers un nouveau niveau de concentration pour les éthènes.

La propagation possible d'un pic de concentrations (faisant suite à la deuxième campagne de fouilles réalisée en septembre 2001) dans la nappe de la craie est illustrée figure 31.

Ainsi, même si l'intensité de la source reste globalement constante, les concentrations dissoutes dans les panaches fluctuent de manière importante sur la période 2001-03. Malgré le peu d'information sur l'état des panaches avant les fouilles, l'impact des travaux sur les panaches est probable mais non quantifiable. Une variabilité saisonnière est également observée.

Par ailleurs, il est possible qu'un suivi plus long du site mette en évidence, en plus de ces phénomènes, l'existence de fluctuations imprévisibles de la source en l'absence de perturbation anthropique, associées à la rupture progressive de poches de pollution locales ou de fûts.

1.4.3 Incidences sur la compréhension des transferts polluants et la gestion du site

Le fait que l'on ne connaisse pas l'état de contamination du site en l'absence de perturbation est préjudiciable pour la compréhension des transferts polluants et l'évaluation de leur

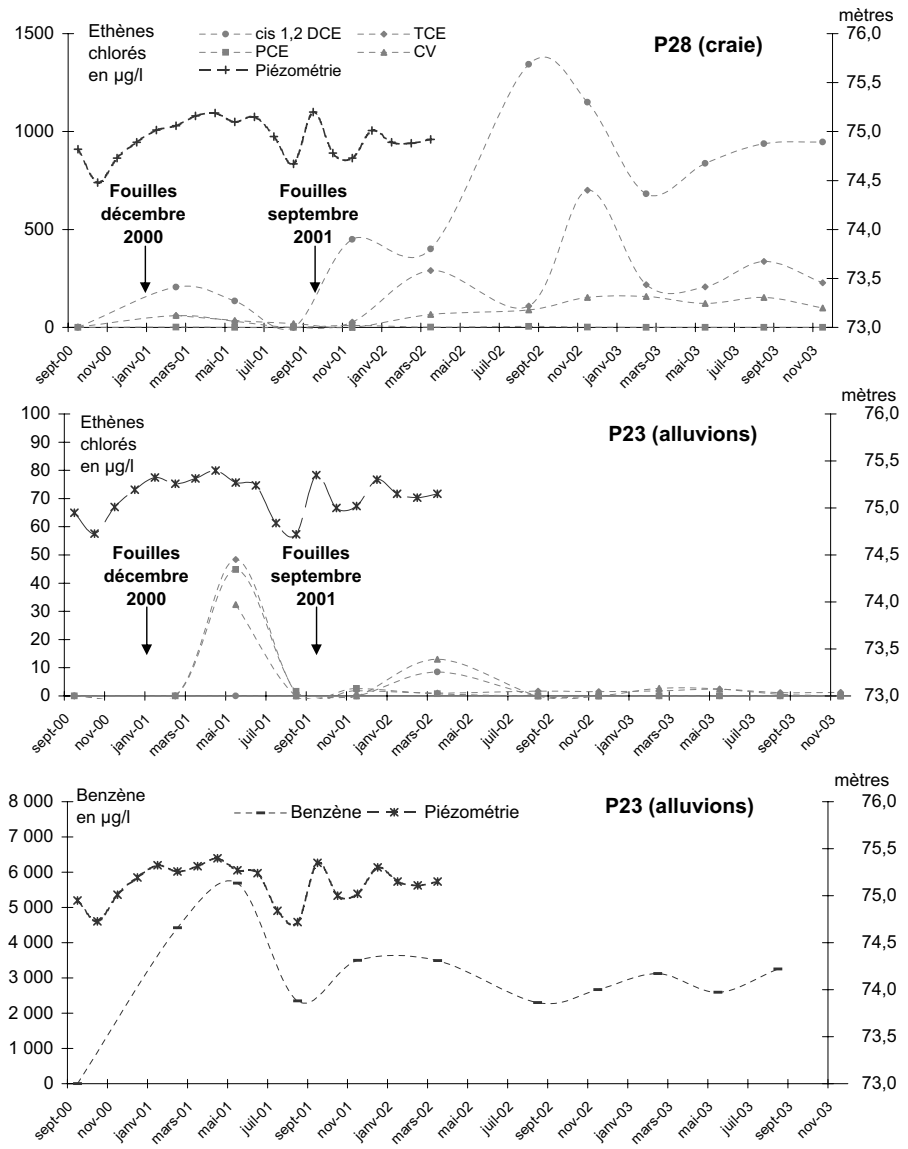
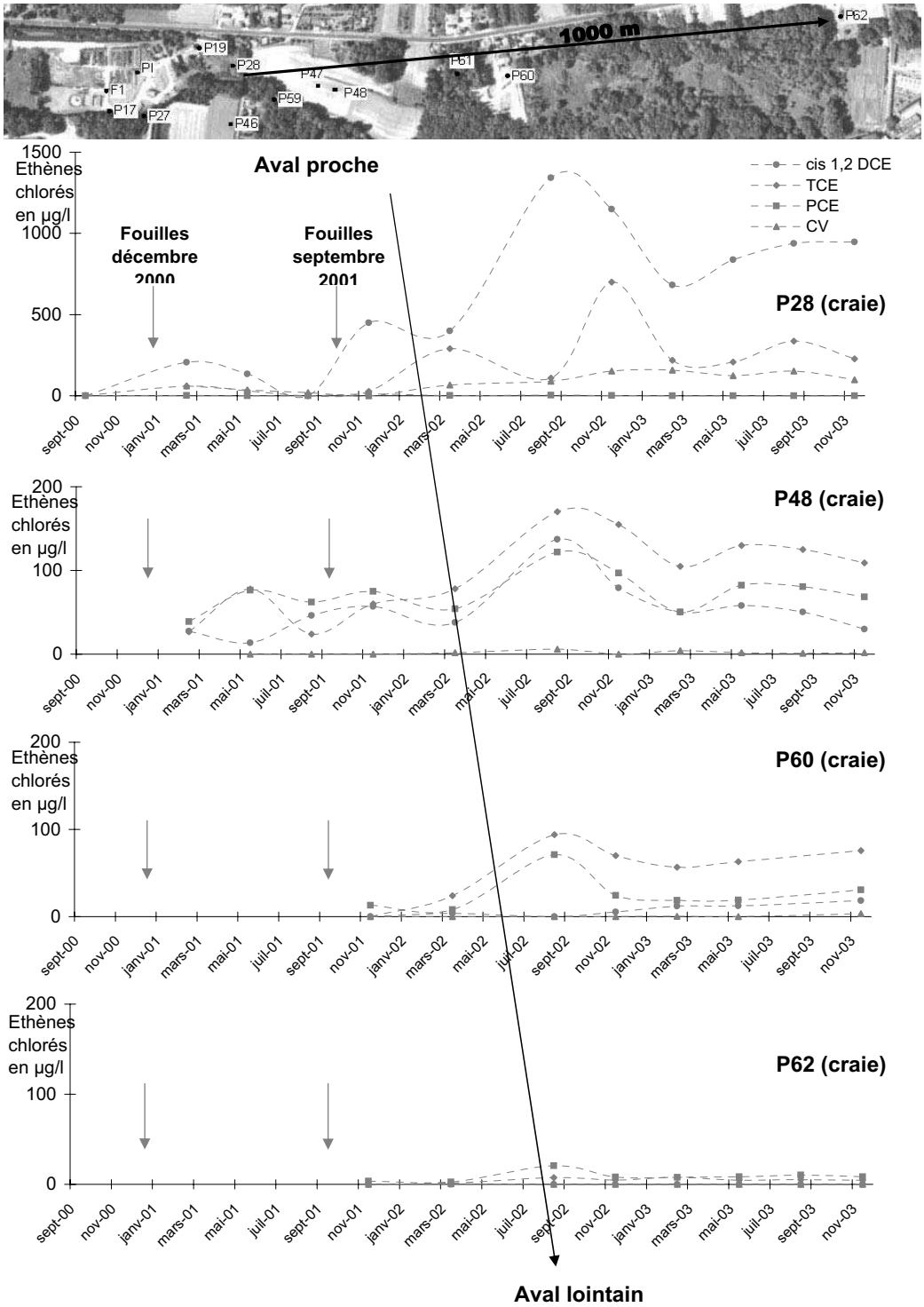


FIG. 30 – *Impact des investigations sur les panaches dissous (1)*

atténuation, dans la mesure où :

1. il n'est pas possible de quantifier l'impact des travaux et de déterminer si les variations sont consécutives à une évolution du rythme de dissolution de la source et/ou de l'intensité de phénomènes d'atténuation,

2. les concentrations en polluants qui servent de référence à l'estimation de l'atténuation sont sans doute plus fortes que les teneurs caractéristiques du site et des environs à l'état "normal" (il en est de même pour l'Etude Détaillée de Risques (EDR) qui est basée, pour ce qui est du milieu des eaux souterraines, sur les concentrations en polluants mesurées en 2001).



Il est peu probable que ces pics soit liés à une variation des apports hydriques en provenance des coteaux, car dans ce cas, les points d'observation étant localisés parallèlement à la limite alluvions/coteaux, la formation des pics se produirait au même moment sur tous les points. De plus, la vitesse de circulation des polluants dans le milieu poreux calculée sur la base du transfert du pic est cohérente avec la valeur de transmissivité de $1,5.10^{-2} m^2/s$ déterminée pour les chenaux de fracturation en aval du site par essais de pompage.

FIG. 31 – *Impact possible des investigations sur les panaches dissous (2)*

Un suivi du site sur le plus long terme est donc nécessaire pour déterminer si les teneurs en polluants observées en 2001-03 sont représentatives de l'état de contamination sur le long terme et finalement juger de la pertinence :
- de la quantification de l'atténuation naturelle,
- et de la réalisation de l'EDR

pour l'instant réalisées sur cette base et procéder à une réactualisation si nécessaire.

1.5 Panaches de polluants dissous observés en 2001

Nous donnons ici un aperçu de l'état de la pollution des eaux souterraines en présentant les teneurs en COT dissoutes, représentatives de la matière organique dans sa globalité, et les teneurs individuelles en PCE et TCE pour l'année 2001 (il s'agit de la seule année où l'on dispose d'un suivi du COT et des paramètres de l'atténuation naturelle dans les eaux).

Nous rapportons également le panache en chlorure observé qui, grâce à sa propriété de traceur, constitue une référence pour le transport et permet de juger, à première vue, de l'intérêt ou non d'étudier le potentiel d'atténuation naturelle sur ce site.

De par la localisation des points d'observation, les transferts de polluants vers l'aval sont mieux délimités dans la nappe de la craie et les concentrations sur le site sont mieux cernées dans la nappe des alluvions.

1.5.1 Composé traceur (chlorures)

Les chlorures sont conservatifs et interagissent peu avec la matrice solide de l'aquifère ; ils servent donc de référence pour l'évaluation de la dilution et de l'extension des panaches dans les formations des alluvions et de la craie. Les teneurs en chlorures dissous mesurées dans les aquifères des alluvions et de la craie sont représentées respectivement figures 32 et 33, page 131.

On observe de 500 à 700 mg/l de chlorures au dessus du bruit de fond respectivement dans les nappes des alluvions et de la craie. Le retour à la teneur bruit de fond en chlorures est observé :

dans la nappe des alluvions : à 600 mètres en aval de la source [4],

dans la nappe de la craie : à 200 mètres en aval de la source.

Compte tenu de la stabilité des concentrations mesurées dans la craie et de leur ancienneté, *la faible extension du panache dans la craie est à associer à une forte dilution du flux émis vers l'aval plutôt qu'à un comportement intermittent de la source de chlorures.*

1.5.2 Carbone organique total

Les teneurs en COT dissous dans les eaux des alluvions et de la craie sont présentées respectivement figures 34 et 35, page 132.

Les teneurs en COT (esssentiellement d'origine anthropique) mesurées s'élèvent à plus de 900 mg/l dans la nappe des alluvions et l'apport est sans doute plus intense puisque ces mesures reflètent éventuellement le résultat de phénomènes de dégradation et de sorption. Les teneurs

[4] Lors d'un suivi postérieur à la campagne 2001.

sont du même ordre de grandeur dans la nappe de la craie.

Pour les deux aquifères, l'effet de la source est en grande partie estompé à 400 m en aval du site. Comme pour les chlorures, la diminution des concentrations est plus rapide dans la craie que dans les alluvions. Une faible proportion de COT est retrouvée dans la craie à plus d'un kilomètre en aval du site (essentiellement des OHV tels que les PCE, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, voire chloroéthanes).

1.5.3 PCE, TCE

Nous rapportons, pour les nappes des alluvions et de la craie, les teneurs en :
- PCE, figures 36 et 37, page 133,
- TCE, figures 38 et 39, page 134.

Les panaches observés en aval du site ont les extensions suivantes :

	Panache PCE	**Panache TCE**
Alluvions	150 m	200 m
Craie	plus d'1 km	400 m
Maxima observés alluvions/craie (mg/l)	18/0,1	16/0,1

Contrairement aux chlorures, les panaches observés sont plus longs dans la craie que dans les alluvions. Le PCE semble plus persistant que le TCE dans les eaux.

Les teneurs maximales mesurées en PCE, TCE sont très fortes sur le site, dans les alluvions, au droit de la chute du moulin. Les autres teneurs mesurées au droit du site et en aval sont inférieures au mg/l dans les alluvions et inférieures à 0,1 mg/l dans la craie.

Il est difficile de conclure sur l'état de contamination de l'aquifère de la craie : un piézomètre crépiné dans la craie au droit de la chute du moulin (zone caractérisée par les teneurs maximales dans les alluvions et par un écoulement vertical descendant vers la craie) serait discriminant.

On constate que l'estimation du tonnage en PCE et TCE dans les sols (cf. tableau 18, page 123), respectivement de 4 tonnes et 26 tonnes, est en incohérence avec les mesures de concentrations dissoutes dans les eaux souterraines au droit de la source, qui témoigneraient plutôt d'un apport en PCE et TCE du même ordre d'intensité.

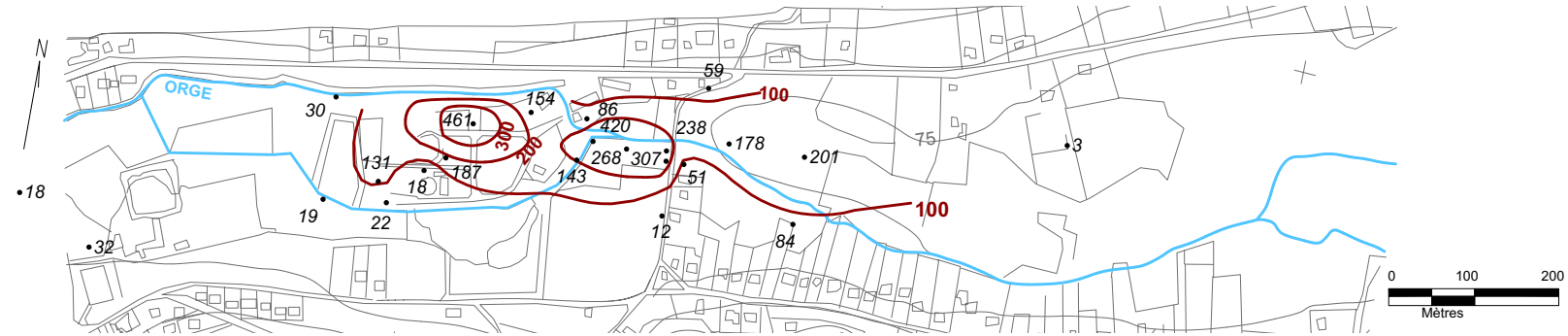


FIG. 32 – *Chlorures dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 20 à 30 mg/l)*

FIG. 33 – *Chlorures dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 20 mg/l)*

FIG. 34 – *Carbone organique total dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 2 mg/l)*

FIG. 35 – *Carbone organique total dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 1 mg/l)*

FIG. 36 – *PCE dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

FIG. 37 – *PCE dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

FIG. 38 – *TCE dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

FIG. 39 – *TCE dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

1.5.4 Points remarquables

Le tracé en parallèle de l'évolution spatiale des des teneurs en COT et d'un composé traceur constitutif de la source (ici les teneurs en chlorures dissous supérieures au bruit de fond naturel), dans l'axe principal du panache, permet de visualiser l'importance :

1. de l'atténuation naturelle par dilution uniquement, illustrée par l'évolution des chlorures,
2. des autres composantes de l'atténuation, telles que la sorption, ou la dégradation, illustrée par la différence de comportement entre les évolutions du COT et du traceur.

La figure 40 présente ces tracés pour les nappes des alluvions et de la craie (on part de l'hypothèse que les sources de chlorures et de COT sont localisées au même endroit, soit en abscisse zéro du graphique, ce qui est une simplification de la réalité).

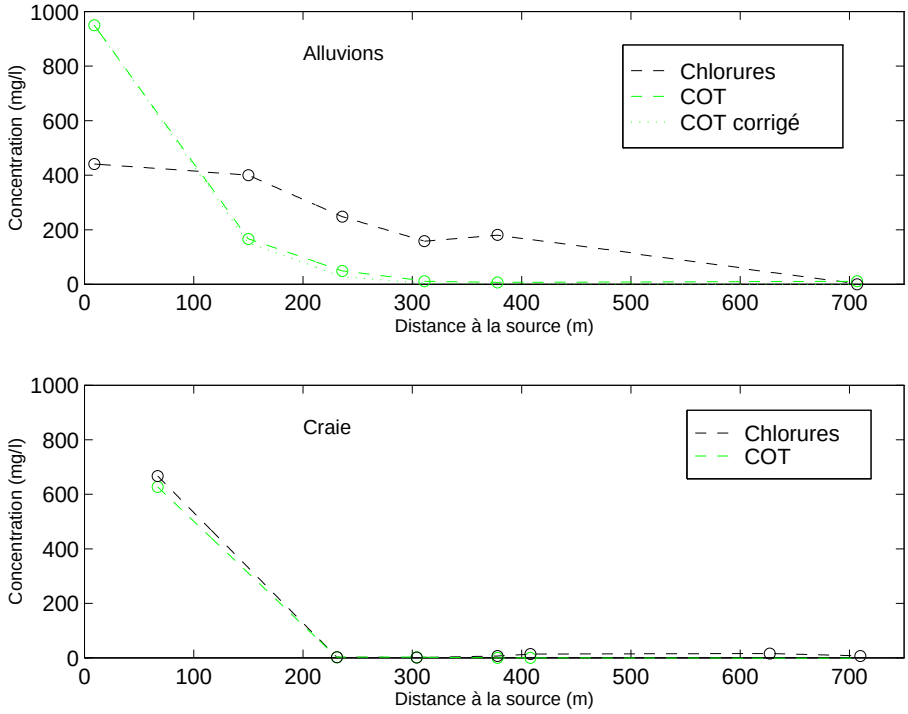


FIG. 40 – *Evolution spatiale des teneurs en COT et chlorures selon l'axe du panache, alluvions et craie (2001)*

La teneur en "COT corrigé" représentée pour les alluvions [5] correspond à la concentration en COT corrigée par un facteur de dilution calculé à partir de l'évolution spatiale des concentrations en traceur qui permet d'affranchir le profil de COT de la composante dilution [Lyngkilde & Christensen, 1992a].

Dans l'hypothèse d'un panache stabilisé ou d'un COT à sorption nulle (on néglige ici la volatilisation), la courbe de "COT corrigé" correspondrait à la composante dégradation de l'atténuation. On constate ainsi que prédominent :

– la dégradation, voire la sorption, dans les alluvions,

[5] Ce type d'interprétation n'est pas réalisable pour la craie, car on ne dispose que d'un seul point de mesure dans les panaches de chlorures et de COT.

– la dilution dans la craie.

Les teneurs maximales en COT dissous sont environ cinq fois plus fortes que la somme des teneurs en OHV (éthènes et (m)éthanes chlorés), ce qui est favorable à la déchloration des éthènes chlorés. Les mêmes types de profil sont donc tracés, figure 41, pour les teneurs en PCE et TCE observées en 2001, de manière à visualiser leur atténuation.

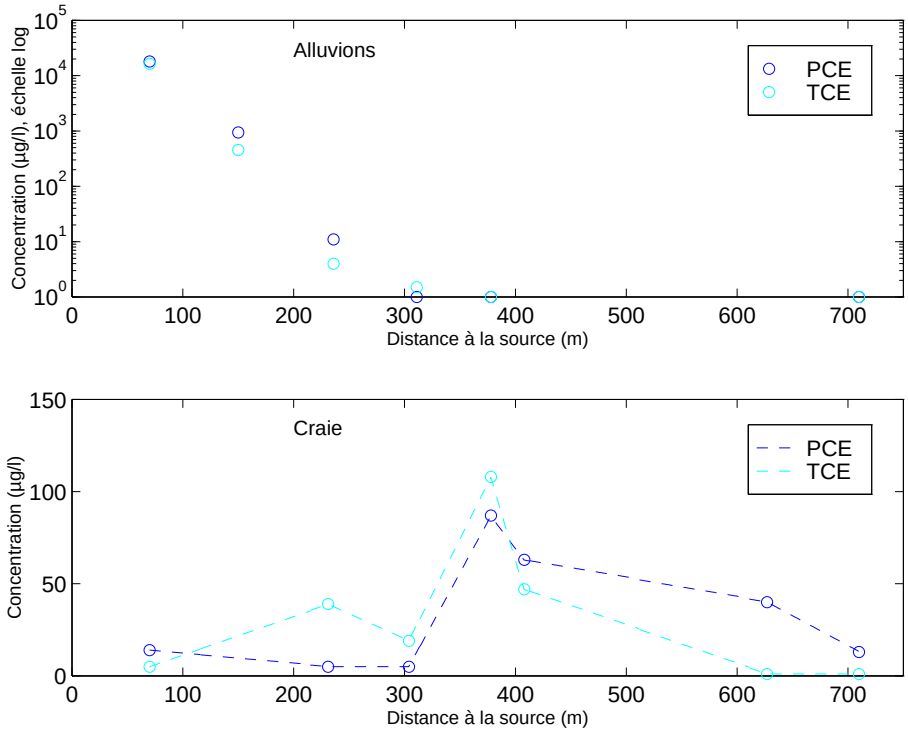


FIG. 41 – *Evolution spatiale des teneurs en PCE et TCE selon l'axe du panache, nappes des alluvions et de la craie (2001)*

On constate ainsi que dans la nappe des alluvions, les PCE et TCE semblent avoir le même comportement que le COT, indicateur de la prédominance de la sorption et de la dégradation dans l'atténuation.

Le profil de concentrations observé dans la nappe de la craie est particulier :
– les teneurs en PCE et TCE sont beaucoup plus faibles que dans les alluvions,
– PCE et TCE persistent plus longtemps dans la nappe de la craie,
– les concentrations sont plus fortes en aval qu'en amont (et ce alors que les points d'observations sont implantés dans l'axe du panache).

1.6 Risques évalués pour la santé humaine

Une EDR pour la santé a été réalisée par [Gester *et al.*, 2002]. Elle a porté sur des organohalogénés, chlorophénols, solvants polaires, BTEX, phtalates, HAP, métaux et PCB, soit 22 substances choisies selon les critères de fréquence de détection dans les eaux, de cancérogenèse,

de toxicité et de détection dans l'air. C'est essentiellement l'exposition par inhalation de polluant qui, dans le contexte du site (source, voies de transfert et cibles), s'avère déterminante sur le niveau de risque final.

A l'issue de l'EDR, les composés participant significativement au risque sont le benzène, le chlorure de vinyle, le tétrachlorure de carbone et le trichloroéthylène. Si l'on interdit certains usages des eaux de nappe au droit du site et sur deux kilomètres en aval, l'indice de risque et l'excès de risque individuel caractérisant l'exposition aux risques sanitaires sont dans la gamme d'acceptabilité fixée par la réglementation.

Compte tenu des résultats de l'EDR, il faudrait, pour rester conforme aux préconisations de [Nowak *et al.*, 2003], intégrer le benzène et le tétrachlorure de carbone aux travaux de quantification de l'atténuation naturelle. La prise en compte de ces substances est compatible avec le modèle proposé [6]. *Dans le cadre de ce travail, la proposition et l'évaluation d'une méthode de quantification de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés, nous ne prenons pas en compte ces deux composés.*

1.7 Conclusion

Suite à cette synthèse documentaire concernant les Etablissements Gerber, on constate que la source polluante actuellement en place est de grande ampleur et ancienne : la totalité du site est pollué, l'infiltration de polluants dans le sol a sans doute commencé dès les années cinquante et compte tenu des pratiques d'épandage et d'enfouissement anarchique de l'exploitant, la source est très hétérogène.

Il a été estimé, comme encore en place en 2001 sur le site, plus de 40 000 tonnes de terres très polluées, et les masses de 4, 26 et 1 700 tonnes, respectivement de PCE, de TCE et de $CO_{anthropique}$, le contenu des fûts encore en place constituant une proportion mineure de la source. La source n'est pas complètement déterminée, puisque l'on observe un grand décalage entre le $CO_{anthropique}$ présent et les polluants organiques individuellement identifiés.

Parmi les polluants détectés, cinq sont source significative de risques, dont des éthènes chlorés.

Par ailleurs, un premier aperçu de l'extension des panaches dissous de COT, de PCE, de TCE, et de chlorures semble indiquer un rôle prédominant de la dégradation et de la sorption du COT (PCE et TCE compris) dans leur atténuation, ce qui motive une étude plus approfondie pour :

- confirmer l'apparition d'un milieu réduit et l'existence de la déchloration des éthènes chlorés,
- mettre en évidence l'apparition éventuelle de produits de dégradation plus toxiques que les composés constitutifs de la source,
- et quantifier l'efficacité de la dégradation des différents éthènes sur le site et dans les panaches.

[6] Les produits de déchloration du tétrachlorure de carbone, qui ne sont pas déterminants pour le risque, pourraient être inclus dans le composé global "carbone organique complémentaire".

Concernant le panel de données disponibles, le site Gerber est caractérisé par un degré d'investigation et d'instrumentation relativement proportionné à son impact sur l'environnement. A l'exception d'études d'écotoxicité des polluants, ce site ne fait pas l'objet de recherches fondamentales et correspond bien au cadre classique de site pollué réel souhaité pour tester le modèle proposé en partie II.

Chapitre 2

Evaluation de la biodégradation sur la base des observations

Sommaire

2.1 Capacité de déchloration réductive sur site 140
2.1.1 Compatibilité du pH avec la vie microbienne 140
2.1.2 Apparition de produits de déchloration spécifiques aux éthènes chlorés, sur la base du suivi 2001/03 140
2.1.3 Présence massive de chlorures et discussion sur leur origine 144
2.1.4 Existence d'un panache réduit 146
2.1.5 Evolution temporelle des concentrations dans le panache et état de stabilité de l'atténuation 157
2.1.6 Autres données observées 161
2.1.7 Conclusions sur la capacité de déchloration des éthènes chlorés sur le site Gerber et les effets limitants éventuels 163
2.2 Première appréciation des masses dégradées et de la pérennité de la dégradation 165
2.2.1 Estimation de la masse d'éthènes chlorés dégradée (sur la base des données 2001) 165
2.2.2 Durée de vie des différentes composantes de la source et la pérennité des conditions de dégradation (sur la base des données 2001) 168
2.3 Conclusion 170

Dans le présent chapitre, nous évaluons l'intensité de la biodégradation des éthènes chlorés sur la base des données collectées sur le site Gerber de 1984 à 2003. La réflexion se décompose en deux étapes :

1. *l'appréciation de la capacité de déchloration réductive observée actuellement sur le site, sur la base de divers paramètres des panaches dissous :*
   - *en premier lieu, l'existence de conditions de pH compatibles avec la vie microbienne ;*
   - *l'apparition de trois produits de dégradation des PCE et TCE jugés discriminants : les cis 1,2 DCE, chlorure de vinyle et chlorures ;*
   - *l'existence d'un panache à l'état réduit, caractérisé par une diminution des concentrations en accepteurs d'électrons dans le milieu et l'apparition d'espèces réduites et de* CO_2.

   Des mesures de gaz du sol et des essais colonne, qui ont également été réalisés dans le cadre du suivi du site [Gester et al.*, 2002], fournissent d'autres informations d'ordres qualitatif et quantitatif.*

2. *Une première quantification des masses dégradées et de la pérennité des conditions de déchloration réductives actuellement observées.*

L'analyse de l'état redox du panache et de la capacité d'atténuation naturelle est essentiellement illustrée sur la base du suivi de l'année 2001, car c'est la période où l'on dispose de l'information géochimique la plus complète. Nous soulignons néanmoins que notre réflexion a été construite à partir de l'ensemble du suivi réalisé sur le site (dont une partie a été présentée précédemment) et que nous ferons référence aux autres données (en particulier les données de qualité d'eau à l'aval acquises postérieurement), lorsque cela s'avérera nécessaire pour compléter l'information fournie par l'état 2001.

2.1 Capacité de déchloration réductive sur site

2.1.1 Compatibilité du pH avec la vie microbienne

La microfaune est active si les conditions environnementales sont favorables (voir § 2.2.1, page 23), et en particulier dans une gamme de pH voisine de la neutralité, qui n'est pas systématiquement observée sur les sites pollués.

Les figures 42 et 43, page 141, présentent les pH moyens mesurés dans les aquifères des alluvions et de la craie. Au droit du site, le pH varie sur l'année 2001 de 7,7 à 6,5 dans les alluvions et de 8,5 à 6,8 dans la craie, c'est à dire plutôt favorable à la vie microbienne. La diminution du pH, centrée sur la source de pollution et corrélée aux zones de forte production de CO_2, résulte probablement d'une biodégradation de matière organique.

Une anomalie ponctuelle de pH est observée au Nord-Est du site, en face du moulin : un piézomètre est caractérisé par un pH moyen de 11 sur l'année 2001. La présence de bases fortes sur le site n'est pas surprenante compte tenu de l'activité de saponification anciennement exercée sur le site. Le piézomètre en question présente un pH normal en 1997 et en 2002-03. L'anomalie est donc sans doute à associer à l'évolution de l'état de corrosion des fûts ou à l'impact des travaux de fouilles réalisés en 2000/01.

A l'exception de l'anomalie ponctuelle à l'extrême Nord-Est du site en 2001, le pH est, au cours du suivi 2001-03, majoritairement favorable à la vie microbienne.

2.1.2 Apparition de produits de déchloration spécifiques aux éthènes chlorés, sur la base du suivi 2001/03

Comme cela a été précisé précédemment (voir § 2, page 27), le cis 1,2 DCE est considéré comme un produit "biogénique", spécifique à la dégradation des PCE et TCE par déchloration réductive. Par ailleurs, d'après les rapports d'activité des Etablissements Gerber, le CV n'est pas constitutif de la source. On considère donc également ici que le CV est spécifique à la dégradation par déchloration réductive des éthènes chlorés (la dégradation abiotique du 1,1,1 TCA, source de chlorure de vinyle étant négligée).

La cartographie des panaches, pour les nappes des alluvions et de la craie sont présentées figures 44 et 45, page 142 et figures 46 et 47, page 143.

FIG. 42 – *pH dans la nappe des alluvions : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001*

FIG. 43 – *pH dans la nappe de la craie : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001*

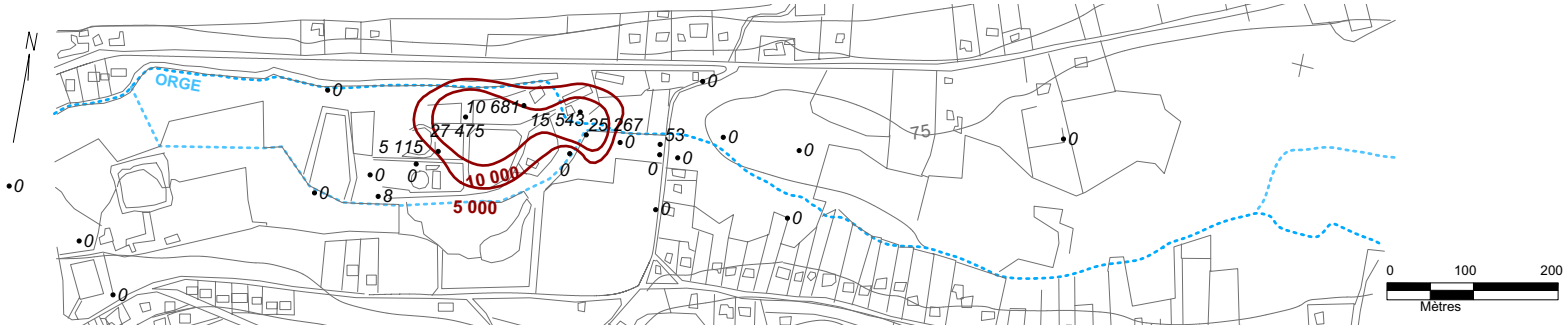


FIG. 44 – *Cis 1,2 DCE dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

FIG. 45 – *Cis 1,2 DCE dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

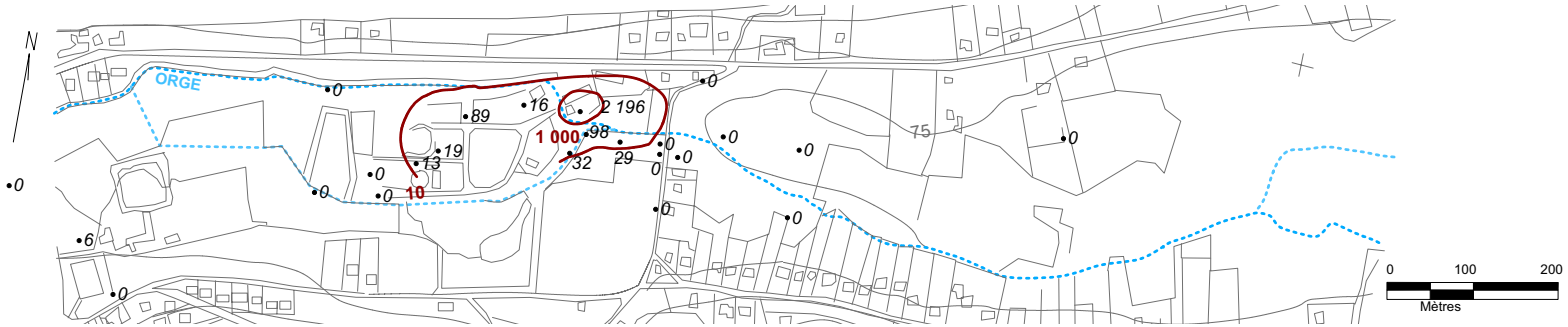


FIG. 46 – *Chlorure de vinyle dissous dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

FIG. 47 – *Chlorure de vinyle dissous dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en µ g/l*

Les panaches dissous observés ont les caractéristiques suivantes :

	Panache PCE	**Panache TCE**	**Panache cis 1,2 DCE**	**Panache CV**
Alluvions	150 m	200 m	200 m	50 m
Craie	plus d'1 km	400 m	400 m	250 m
Maxima observés alluvions/craie (mg/l)	18/0,1	16/0,1	27/10	2,2/1,6

Comme pour les PCE et TCE, les concentrations en cis 1,2 DCE et CV observées sont bien plus fortes dans les alluvions que dans la craie. Les teneurs en cis 1,2 DCE atteintes sont du même ordre de grandeur que celles des produits pères.

Les figures 48 et 49, page 145 représentent le tracé des profils de concentrations des quatre éthènes chlorés et des chlorures, depuis la source vers l'aval, dans l'axe principal des panaches des alluvions et de la craie. Elles permettent de visualiser :

dans les alluvions : la corrélation qui existe entre l'apparition du cis 1,2 DCE (et du CV dans une moindre mesure) et la diminution des concentrations en PCE et TCE. Les lieux de disparition massive des PCE-TCE et de production des cis 1,2 DCE-CV sont quasiment superposés à la source. *On observe ainsi l'existence d'une déchloration des éthènes chlorés intense dans les alluvions.*

Dans la craie : la localisation et la succession des pics semble indiquer que la majeure partie du cis 1,2 DCE qui y est observé provient des alluvions et que les PCE et TCE sont transportés en faible quantité vers la craie. Le niveau de contamination dans la nappe de la craie apparait comme cent fois plus faible que dans la nappe des alluvions, alors que les vitesses de circulation de l'eau au droit de la source, dans la craie et dans les alluvions, sont du même ordre. On en déduit donc que *la déchloration des éthènes affecte une masse plus faible de TCE et PCE dans la craie.*

Les panaches de cis 1,2 DCE et CV sont d'extension comparable aux panaches de TCE. La comparaison des panaches avec la distribution des chlorures laisse à penser que ces composés sont eux-mêmes massivement biodégradés à proximité de la source.

2.1.3 Présence massive de chlorures et discussion sur leur origine

Le bruit de fond dans la vallée est de l'ordre de 20 à 30 mg/l et plus de 600 mg/l de chlorures sont atteints sur le site Gerber : on a donc une présence massive de chlorures au droit de la source, ces teneurs en chlorures étant au moins dix fois plus fortes que celles en cis 1,2 DCE et CV.

Une source de chlorures, d'origine anthropique, peut provenir, par exemple, de sels de voirie, d'huiles automobiles usagées ou de la dégradation de solvants chlorés (par déchloration réductive ou oxydation). Dans le cadre de la mise en évidence de la déchloration des éthènes chlorés, les chlorures sont donc moins discriminants que les cis 1,2 DCE et CV si l'on ne dispose pas d'information sur la composition de la totalité de la source polluante à l'origine des panaches qui apporte la certitude de l'absence initiale de chlorures dans la source.

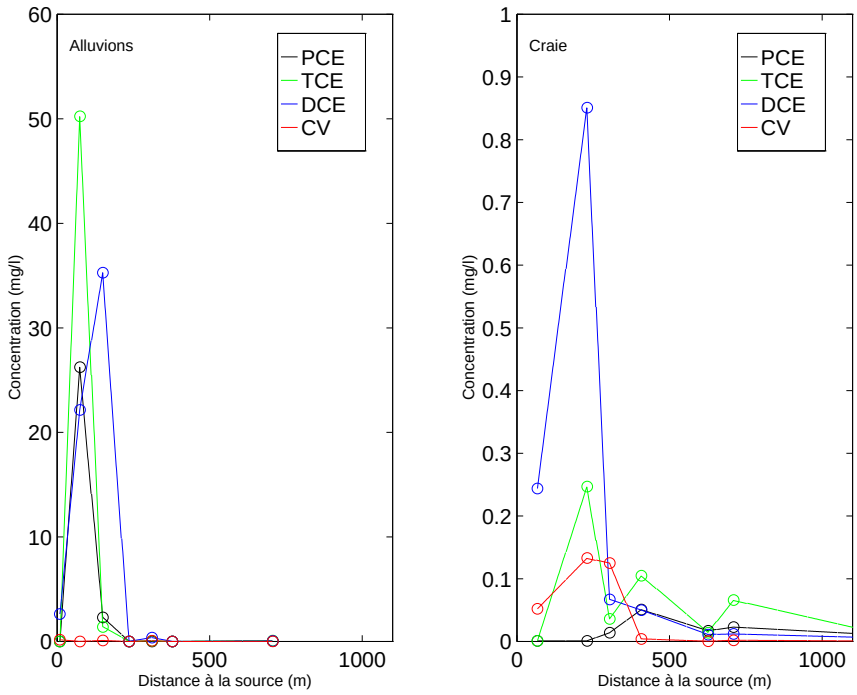


FIG. 48 – *Profils de concentrations en produits de déchloration des éthènes chlorés dissous selon l'axe des panaches (concentrations moyennes annuelles 2003) : nappe des alluvions (à gauche) et nappe de la craie (à droite)*

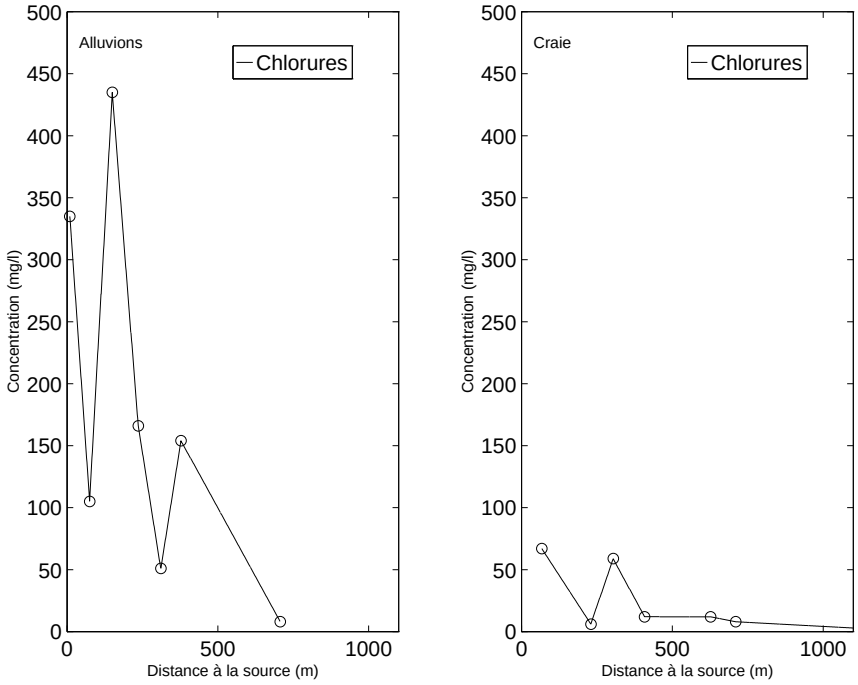


FIG. 49 – *Profils de concentrations en chlorures dissous selon l'axe des panaches (concentrations moyennes annuelles 2003) : nappe des alluvions (à gauche) et nappe de la craie (à droite)*

Les rapports d'activité de l'entreprise de M. Gerber, qui détaillent les polluants industriels réceptionnés pour traitement ou stockage, ne mentionnent pas de produits chlorés autres que des solvants chlorés : essentiellement des éthènes et des (m)éthanes chlorés et un peu de chlorobenzène. Par ailleurs, au droit de la zone source, les fortes teneurs en chlorures sont le plus souvent corrélées aux zones de fortes déchloration, c'est à dire caractérisées par de fortes concentrations en cis 1,2 DCE et CV et par de faibles teneurs en nitrates (voir tableau 19).

Piézomètre	Cis 1,2 DCE + CV (mg/l)	Nitrates (mg/l)	Chlorures (mg/l)
P11 alluvions	28	0	461
P20 alluvions	5	0	187
P24 alluvions	18	3	86
P26 alluvions	11	2	154
PI craie	12	0	687

TAB. 19 – *Origine des chlorures*

On considèrera donc ici que les chlorures proviennent exclusivement de la déchloration réductive des solvants chlorés.

2.1.4 Existence d'un panache réduit

Ce suivi des paramètres de l'atténuation naturelle (COT, accepteurs d'électrons oxydés/réduits) a été effectué en 2001 dans les mêmes conditions que la mesure des polluants des eaux, c'est à dire sans protocole de prélèvement adapté aux caractéristiques d'un milieu anaérobie (les échantillons ont fait l'objet d'une filtration et d'une acidification si nécessaire, mais n'ont pas été prélevés sous atmosphère inerte), alors que certains paramètres redox sont très instables à l'air ambiant.
Compte tenu du protocole d'échantillonnage, certains résultats sont donc à considérer comme des indicateurs de tendances, et non comme des teneurs effectives : il s'agit essentiellement des fers ferrique et ferreux, et des sulfures. Les teneurs en oxygène dissous, de l'ordre de 2 à 3 mg/l dans les zones les plus réduites du panache, sont sans doute surestimées du fait du mode d'échantillonnage et ne sont pas rapportées.

2.1.4.1 Formation des alluvions

Nous représentons ci-dessous *les teneurs moyennes observées en 2001* :
- en nitrates, figure 50, page 147,
- en ammonium, figure 51, page 147,
- en fer ferrique, figure 52, page 148,
- en fer ferreux, figure 53, page 148,
- en sulfates, figure 54, page 149,
- en sulfures, figure 55, page 149,
- en anhydride carbonique, figure 56, page 150,
- ainsi que le potentiel redox figure 57, page 150,

dans la nappe des alluvions (les teneurs moyennes observées en 2001 de COT dans la nappe des alluvions ont été présentées figure 34, page 132).

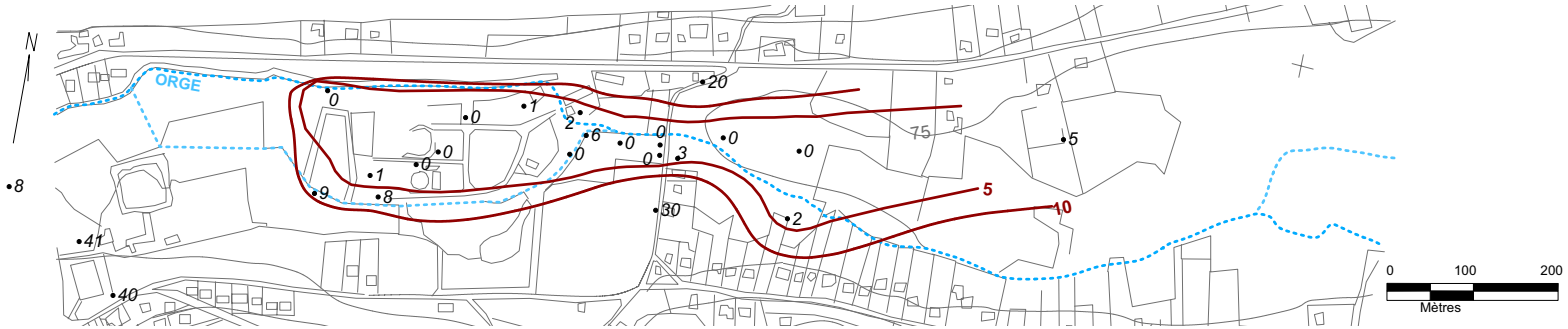


FIG. 50 – *Nitrates dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 20 à 30 mg/l)*

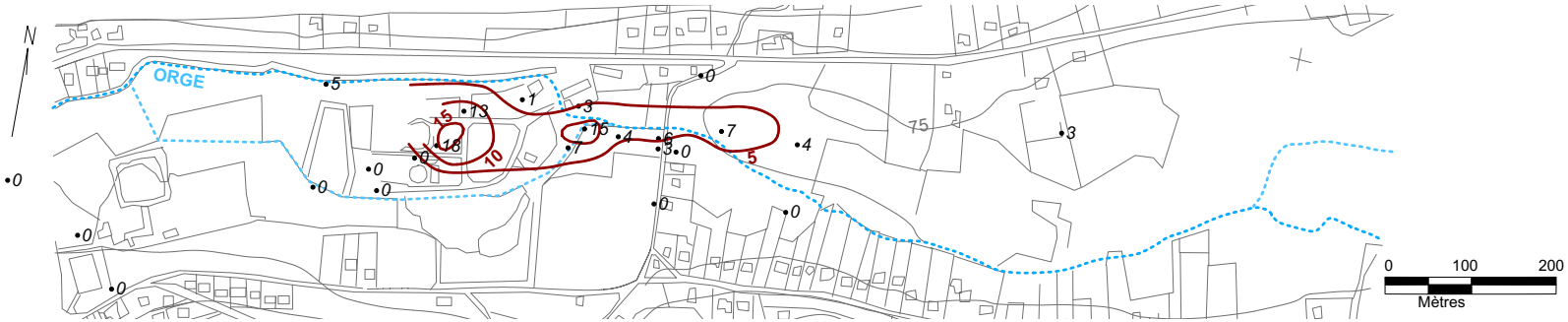


FIG. 51 – *Ammonium dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 0 mg/l)*

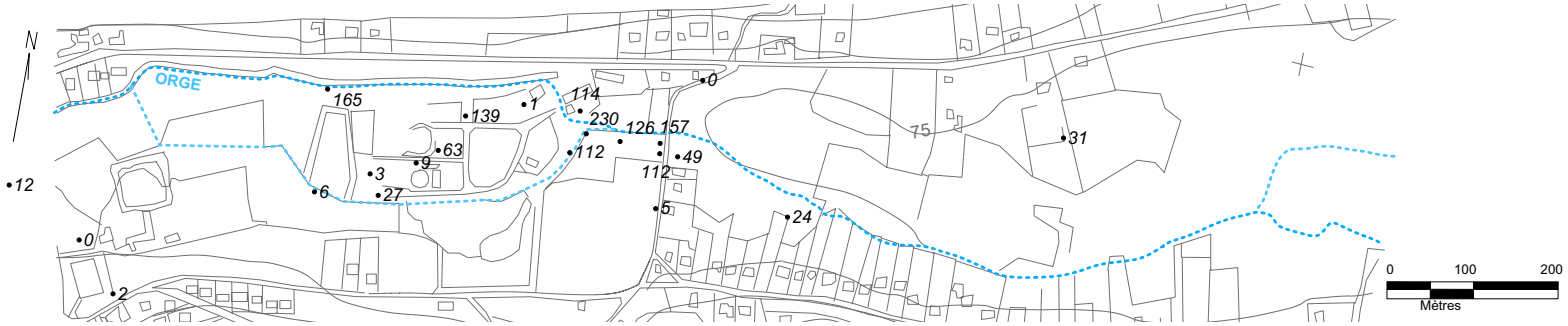


FIG. 52 – *Fer ferrique dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond : quelques mg/l)*

FIG. 53 – *Fer ferreux dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond : 0 mg/l)*

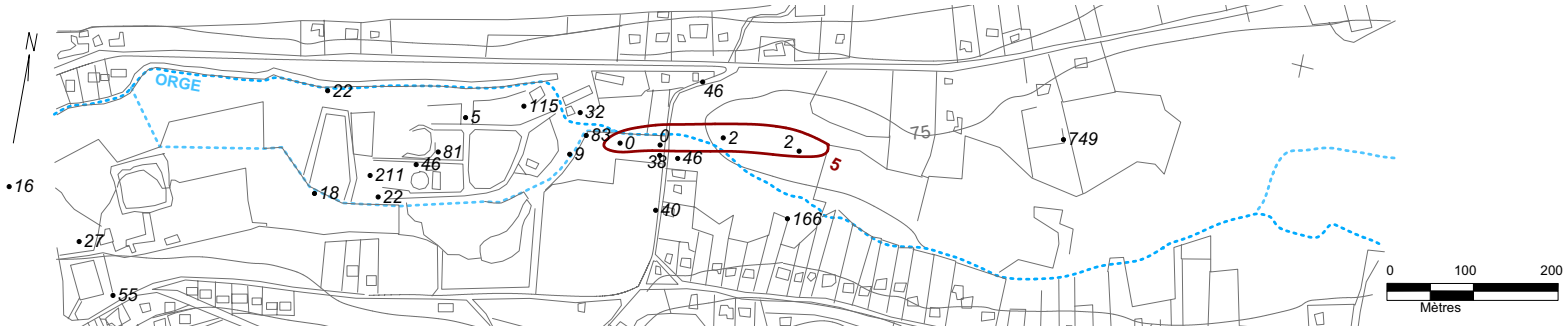


FIG. 54 – *Sulfates dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond à l'Ouest du site : 20 mg/l)*

FIG. 55 – *Sulfures dans la nappe des alluvions : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond : 0 mg/l)*

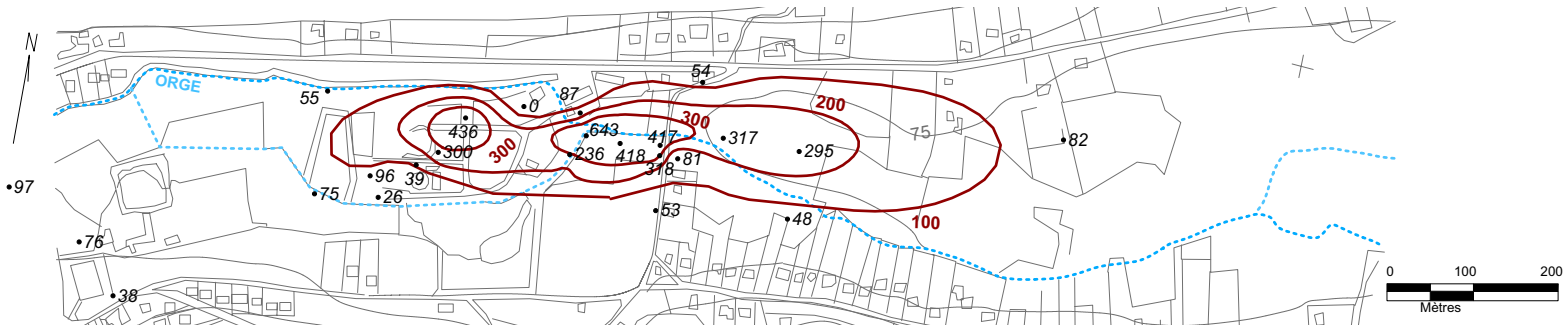


FIG. 56 – *Anhydride carbonique dans la nappe des alluvions : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond : 40 mg/l)*

FIG. 57 – *Potentiel redox dans la nappe des alluvions : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mV (bruit de fond : +200 mV)*

A l'examen de ces cartographies, nous retenons donc pour la nappe des alluvions l'existence d'un panache réduit caractérisé par :

– une déprime en oxygène dissous au droit du site et plus en aval. Les teneurs minimales mesurées sont de l'ordre de 2 à 3 mg/l, le bruit de fond s'élève à environ 8 mg/l. Les teneurs réelles sont sans doute plus faibles ;

– une déprime plus nette en nitrates au droit du site et en aval, dans l'axe de la vallée : les nitrates sont absents sur près de 600 m de long ;

– un panache d'ammonium corrélé avec la déprime en nitrates, d'au moins 600 m de long (le maximum observé est de 18 mg/l) ;

– des zones avérées de production de fer réduit au droit des alvéoles et à la pointe Est du site. On observe jusqu'à 270 mg/l de fer dissous sur site, pour un bruit de fond de moins de 10 mg/l. Si l'ensemble de ce fer mesuré est en réalité réduit (le fer ferrique est normalement peu soluble dans la gamme de pH observée sur le site), cela traduit une forte activité ferro-réductrice ;

– des teneurs en sulfates importantes au droit du site et au Sud-Est de la vallée (de 100 à plus de 200 mg/l), pour un bruit de fond en amont Ouest de l'ordre de 30 mg/l. Ces fortes teneurs sont ponctuellement abaissées au droit de la confluence entre les deux bras de l'Orge et plus en aval. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées à ce sujet, parmi lesquelles il est difficile de trancher actuellement :

1. la présence sur le site d'une source de déchets sulfatés non mentionnés par l'exploitant ou les comptes rendus d'inspection,
2. une évolution du bruit de fond géochimique d'Ouest en Est dans la vallée, du fait du recouvrement tertiaire et de la présence éventuelle de Marnes supra-gypseuses à proximité du site (voir l'extrait de la carte géologique de Dourdan, figure 18, page 109),
3. la régression du panache réduit à l'Ouest du site Gerber avec une ré-oxydation progessive de sulfures précipités et leur relargage dans le milieu (ceci est en cohérence avec le potentiel redox mesuré dans les alluvions à l'Ouest du site, voir figure 57, page 150).

Il faudrait, pour trancher, vérifier si ces sulfates sont généraux au recouvrement tertiaire en aval dans la plaine alluviale, ou seulement locaux au site Gerber, auquel cas ils auraient plutôt une origine locale.

– Des zones avérées de production de sulfures au droit des alvéoles ;

– un potentiel redox abaissé au droit du site (jusqu'à -165 mV, caractéristique d'un milieu réduit, alors que le bruit de fond est à +200 mV) et en aval ;

– la présence d'un panache d'anhydride carbonique centré sur la zone source.

2.1.4.2 Formation de la craie

Nous représentons ci-dessous *les teneurs moyennes observées en 2001* :

– en nitrates, figure 58, page 153,
– en ammonium, figure 59, page 153,
– en fer ferrique, figure 60, page 154,
– en fer ferreux, figure 61, page 154,
– en sulfates, figure 62, 155,
– en anhydride carbonique, figure 63, page 155,
– ainsi que le potentiel redox, figure 64, page 156,

dans la nappe de la craie (les teneurs moyennes observées en 2001 de COT dans la nappe de la craie ont été présentées figure 35, page 132).

On retrouve également dans la nappe de la craie un panache réduit caractérisé par :
- une déprime en nitrates sur 400 m de long ;
- une zone de forte production d'ammonium au droit des alvéoles (jusqu'à 47 mg/l mesurés) ;
- des points de production de fer réduit à l'Est de la zone des alvéoles ;
- des teneurs en sulfates de l'ordre de grandeur du bruit de fond, avec une déprime dans la zone des alvéoles et plus en aval au droit de la confluence des bras de l'Orge ;
- une diminution du potentiel redox au droit du site et en aval (minimum observé de -79 mV au sud des alvéoles, pour un bruit de fond de +200 mV),
- la présence d'un panache d'anhydride carbonique centré sur la zone source.

L'état de réduction observé dans la craie est moindre que dans les alluvions et de faible extension, en cohérence avec la forte dilution mise en évidence sur la base des panaches de chlorures.

FIG. 58 – *Nitrates dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 15 à 20 mg/l)*

FIG. 59 – *Ammonium dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 0 mg/l)*

FIG. 60 – *Fer ferrique dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 2 à 3 mg/l)*

FIG. 61 – *Fer ferreux dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 0 mg/l)*

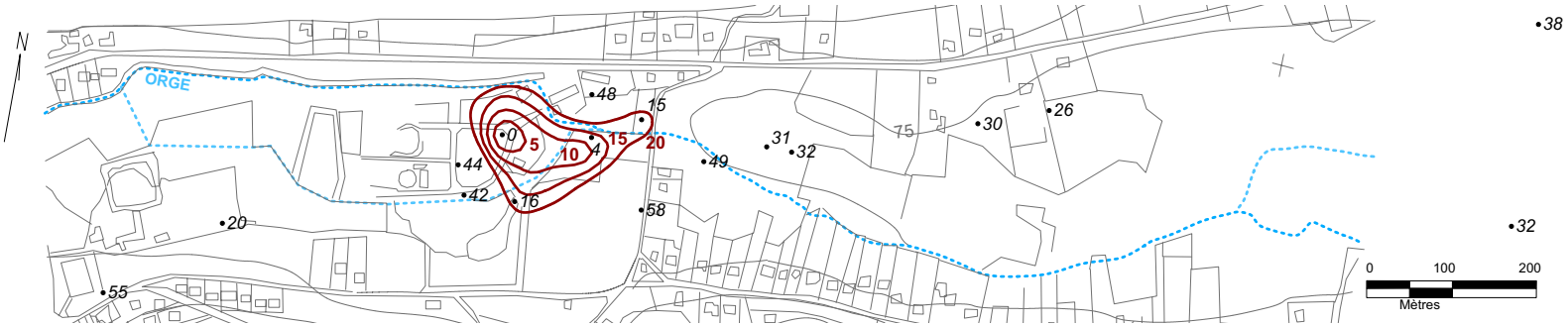


FIG. 62 – *Sulfates dans la nappe de la craie : teneurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond de 20 mg/l)*

FIG. 63 – *Anhydride carbonique dans la nappe de la craie : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mg/l (bruit de fond : 30 mg/l)*

FIG. 64 – *Potentiel redox dans la nappe de la craie : valeurs moyennes observées pendant l'année 2001 en mV (bruit de fond : +200 mV)*

2.1.5 Evolution temporelle des concentrations dans le panache et état de stabilité de l'atténuation

L'évolution temporelle, sur le long terme, des concentrations en polluants dissous dans les formations aquifères traduit trois cas de figure :

1. *une diminution des concentrations* peut être le signe de l'épuisement de la source ou d'une augmentation de l'intensité de l'atténuation naturelle ;
2. *la constance des concentrations* est le signe d'une source "maîtrisée", de conditions d'atténuation stables, et peut-être d'une situation pérenne ou pérennisable ;
3. *une augmentation des concentrations* est indicatrice d'une source instable ou d'une atténuation déficiente. D'après la littérature, la gestion d'un site pollué dans ce cas de figure ne peut pas être fondée sur l'atténuation naturelle contrôlée.

Pour le site Gerber, il est difficile de distinguer une évolution sur le long terme et à grande échelle des panaches. En effet, bien que l'intensité d'émission de la source principale de pollution reste globalement constante, les campagnes d'analyses de qualité d'eau, réalisées conjointement aux fouilles, sont caractérisées par des teneurs en polluants dissous *a priori* plus fortes que celles observables à l'état normal et par une évolution temporelle liée au passage des pics de pollution engendrés dans les panaches par les investigations (voir § 1.4, page 123). *On ne connait donc pas l'état des panaches avant la perturbation et le récent suivi de trois ans est trop court pour dégager des tendances sur le long terme.*

Dans ce contexte, le site Gerber est actuellement associé au cas de figure n°3 présenté ci-dessus : la diminution des concentrations au droit et à proximité du site peut être associée à un retour progressif de la source un état plus stable (et non à une augmentation pérenne de l'intensité de l'atténuation naturelle ou à un épuisement effectif de la source) ; de même, l'évolution des concentrations à l'aval est perturbée par le passage différé du pic de concentrations engendré en 2001 au droit de la source. *Une exploitation fine de l'évolution des concentrations en PCE et TCE observées n'est donc pas réalisable. En revanche, l'évolution des concentrations en produits de déchloration mesurées sur la période 2001-03 permet de juger de l'état de stabilité des phénomènes de déchloration.*

Le suivi 2001/03 est synthétisé sous la forme des figures 65, 66, page 158, et 67, 68, page 159, qui représentent l'évolution des teneurs en éthènes entre 2001 et 2003, pour la nappe des alluvions et pour la nappe de la craie. Sont représentées :

- sur l'abscisse : la moyenne annuelle 2001 des teneurs dissoutes observées (3 à 4 mesures),
- sur l'ordonnée : la moyenne annuelle 2003 des teneurs dissoutes observées sur l'année 2003 (3 à 4 mesures) [1].

[1] Les données sont représentées sous forme de moyennes pour lisser les fluctuations saisonnières. Seuls les piézomètres régulièrement caractérisés par des teneurs supérieures aux seuils de détection ont été pris en compte.

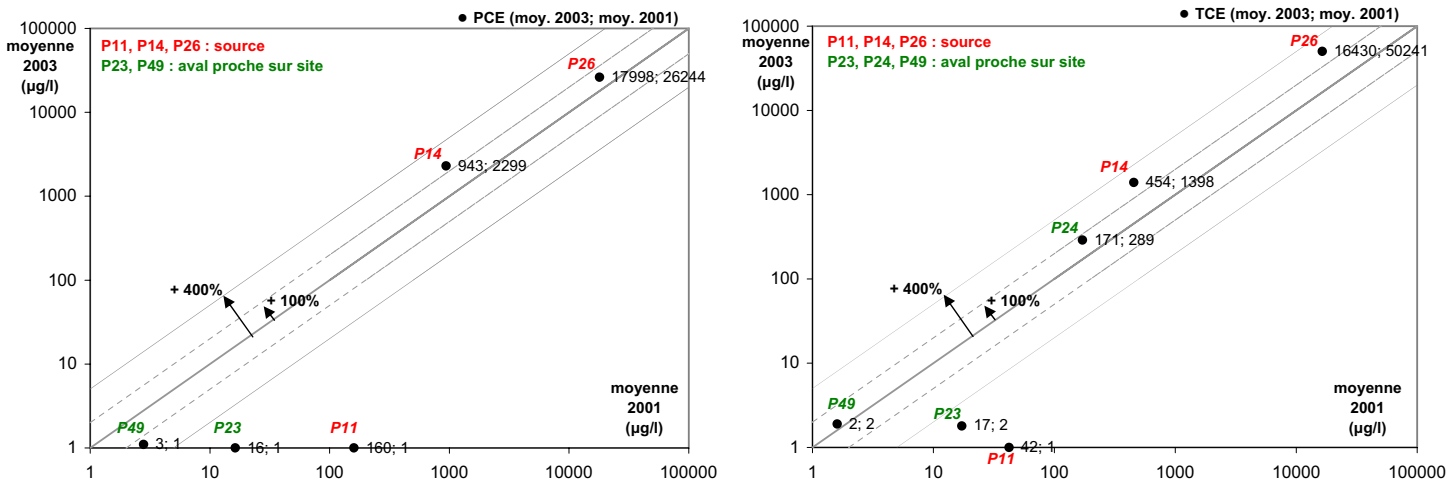


FIG. 65 – *Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en PCE et TCE dans la nappe des alluvions*

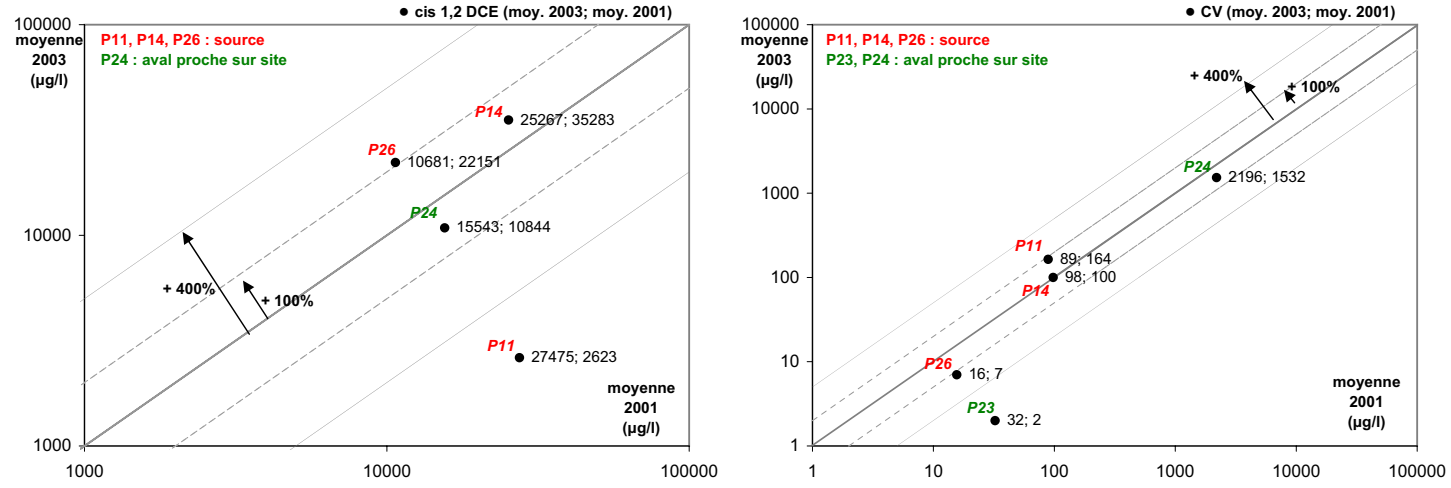


FIG. 66 – *Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en cis 1,2 DCE et CV dans la nappe des alluvions*

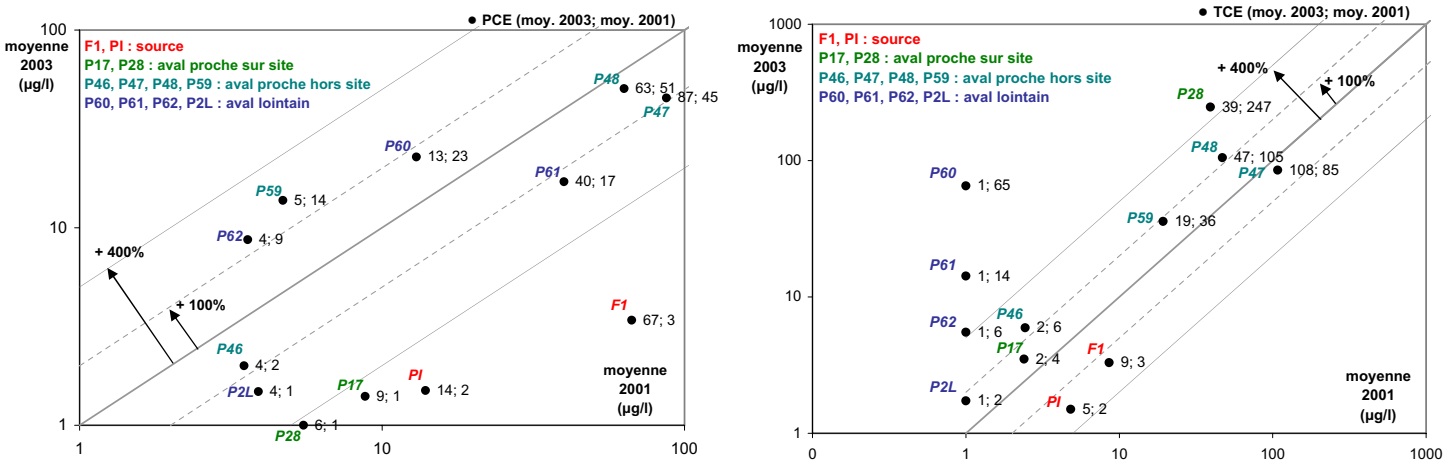


FIG. 67 – *Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en PCE et TCE dans la nappe de la craie*

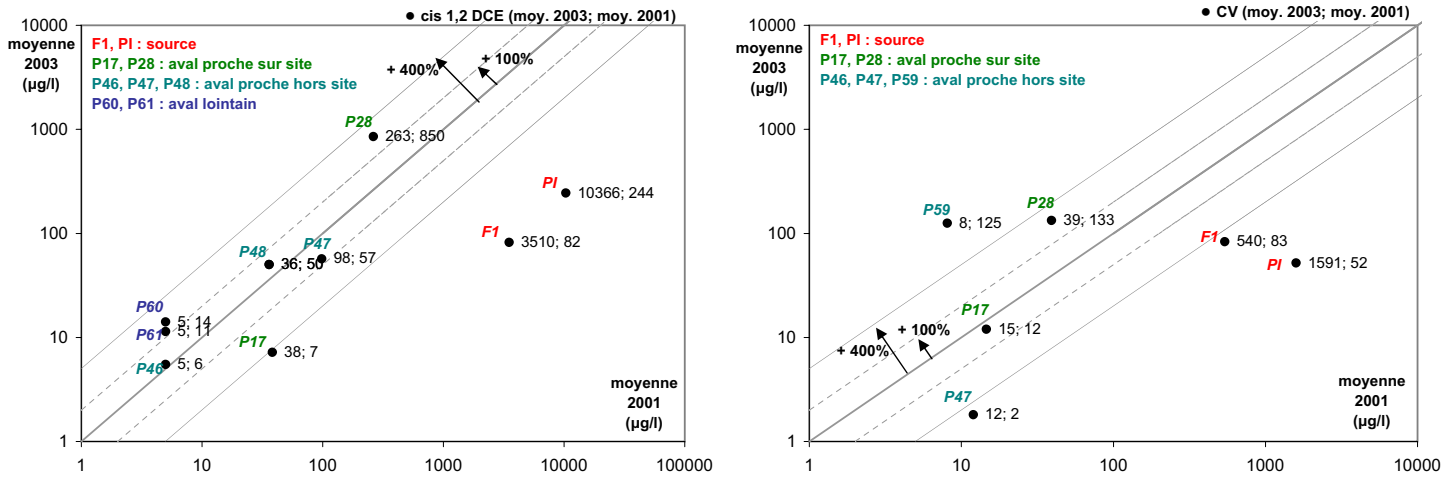


FIG. 68 – *Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en CV et cis 1,2 DCE dans la nappe de la craie*

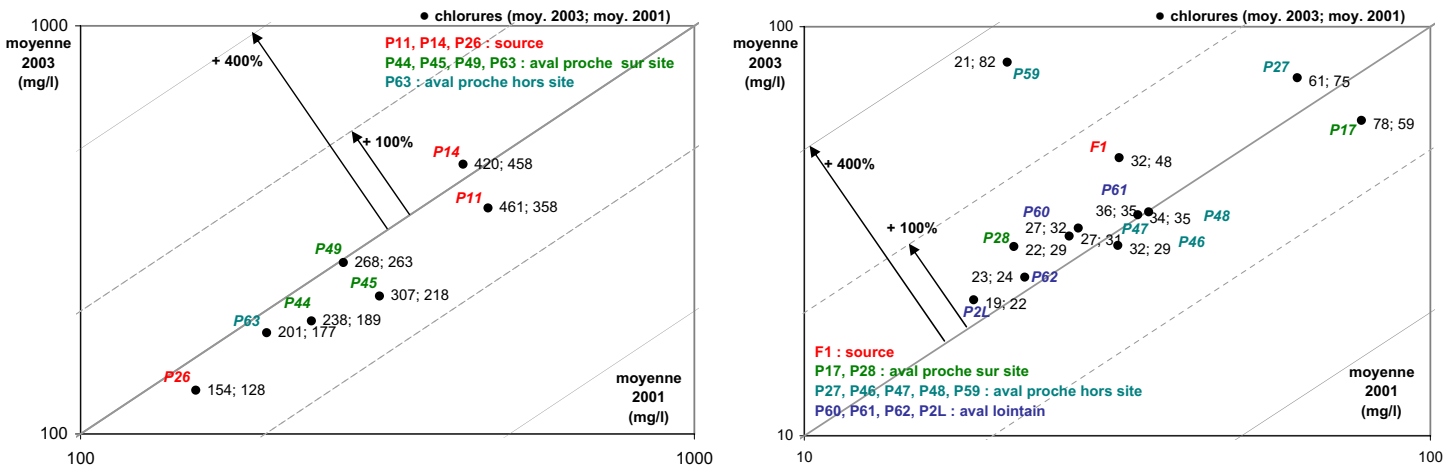
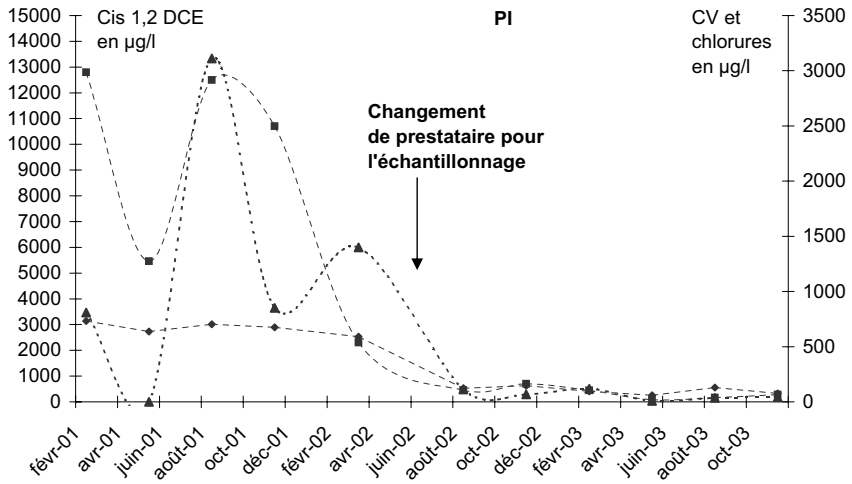


FIG. 69 – *Evolution 2001-03 des concentrations dissoutes en chlorures dans les nappes des alluvions et de la craie*



Il est possible que le changement de prestataire pour l'échantillonnage ait eu un impact sur l'évolution des concentrations. Cela ne remet pas en cause l'existence d'une réelle diminution des teneurs en produits de déchloration sur site dans la craie, puisqu'elle est observée en plusieurs points à des dates différentes.

FIG. 70 – *Evolution 2001-03 des teneurs en produits de déchloration sur site, dans la nappe de la craie (PI)*

Dans la nappe des alluvions : on constate qu'il n'y a pas d'évolution significative des maxima observés en PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV. L'évolution des teneurs dissoutes en produits de déchloration, et en particulier du cis 1,2 DCE et des chlorures (figure 69, page 160) ne permet pas de distinguer une variation notable du rythme de déchloration des solvants chlorés (tous composés confondus). La déchloration intensive des solvants chlorés est donc maintenue au coeur du panache au cours des trois ans.

Dans la nappe de la craie : la majeure partie des produits de déchloration observés provient directement de la nappe des alluvions plutôt que de la déchloration dans la craie de fortes teneurs en PCE et TCE. Les évolutions des teneurs sont donc plus difficiles à interpréter dans la mesure où elles sont liées à l'évolution des transferts de produits de déchloration des alluvions vers la craie *et* à la déchloration possible dans la craie.
Les maxima observés au droit du site en cis 1,2 DCE, CV et chlorures sont en baisse notable (voir la figure 70, page 160), sans doute consécutivement à la fin des fouilles d'investigations. Le pic de pollution généré en 2001 sur le site est ressenti en 2002/03 en aval (les points P59 à P62 voient généralement leurs teneurs en polluants monter).
Pour les points [2] présentant des teneurs en PCE, TCE, cis 1,2 DCE et chlorures du même ordre de grandeur (ce qui est plutôt favorable à un apport de produits de dégradation en provenance des alluvions moindre et une meilleure représentativité des phénomènes de déchloration propres à la craie), les teneurs en PCE, TCE, cis 1,2 DCE et chlorures évoluent peu. Ceci peut indiquer un flux polluant émis dans la craie et une déchloration (vraisemblablement peu importante) assez stables au cours des trois ans.

Le suivi 2001/03, en cohérence avec la relative stabilité de l'intensité de la source observée depuis 1989/92, confirme également le maintien du rythme de déchloration réductive des solvants, malgré les perturbations engendrées. Ceci est favorable à un phénomène de biodégradation "établi".

2.1.6 Autres données observées

Lors de la réalisation de mesures actives de gaz sur la source (au droit des fouilles et en tête de piézomètres) par [Gester *et al.*, 2002], des émissions de méthane en fortes concentrations ont été observées, ce qui indique l'existence de la fermentation, et/ou d'une déchloration réductive de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme ou de la respiration méthanogène sur site. Des bancs orangés probablement associés à la ré-oxydation d'eau souterraine à l'état réduit, contenant de fortes teneurs en fer dissous, sont observés au niveau des berges de l'Orge Sud.

Trois essais colonne ont également été réalisés par Polden Insavalor [Gester *et al.*, 2002]. Deux essais ont consisté en la percolation d'eau aérobie permutée (teneur en O_2 d'environ 5 mg/l) au travers de deux échantillons de terres polluées à très polluées à l'état anaérobie. Les deux sols correspondent à des remblais argileux pollués prélevés au droit des fouilles de reconnaissance de la source, au centre ou à proximité des zones d'amas de fûts.

Les essais ont duré trente jours, dans des conditions de températures voisines des sols *in situ*. Pendant ce laps de temps, l'équivalent de 10 ans de flux hydrique a circulé dans chacune des colonnes (12 litres d'eau étaient nécessaires pour les analyses alors que la lame d'eau annuelle infiltrée estimée (pour le site) à 150 mm/m^2/an par Insavalor représente 1,2 l/an pour la surface

[2] Piézomètres P28, P47 et P48 en aval proche du site.

de la colonne utilisée).

Les sols ont été analysés avant et après la percolation, les teneurs en polluants dissous et gazeux ont été mesurées dans les eaux percolées et les gaz émis [3]. Le devenir des polluants dans la colonne est rapporté tableau 20, pour l'essai concernant le sol le plus pollué (les teneurs en polluants sous forme gazeuse, peu significatives, n'ont pas été prises en compte dans le bilan de Polden Insavalor).

Substances	M (g/mol)	Sol départ (mol)	Total percolé (mol)	% mobilisé par l'eau	Sol départ / sol fin
tétrachloroéthylène	165,85	2,63E-04	1,34E-05	5,1%	93,4%
trichloroéthylène	131,5	6,62E-05	2,98E-06	4,5%	96,3%
cis 1.2 dichloroéthylène	96,94	0,00E+00	8,60E-05	-	-
chlorure de vinyle	62,5	0,00E+00	7,13E-07	-	-
1.1.1 trichloroéthane	133,42	1,17E-05	4,13E-06	35,3%	79,2%
1.1 dichloroéthane	98,97	0,00E+00	4,52E-06	-	-
1.2 dichloroéthane	98,96	0,00E+00	2,32E-05	-	-

Les teneurs en chlorures n'ont pas été mesurées.

TAB. 20 – *Essai colonne : récapitulatif des proportions de polluants lixiviés et éliminés du sol*

Si l'on compare les quantités de polluants (en mole) dans le sol de départ et dans les percolats, seule une faible fraction est éliminée par lessivage des sols : quelques % au maximum. Parallèlement, une forte diminution du stock de PCE, TCE et TCA dans le sol entre le début et la fin de l'essai est observée, avec apparition de métabolites (cis 1,2 DCE, CV ...) : des processus complémentaires de dégradation des polluants interviennent. *A l'issue des deux essais, 95 % des masses de PCE et de TCE initialement présentes ont disparu et pourraient avoir été dégradées.*

Ainsi, *on observe une forte dégradation des OHV dans une configuration normalement incompatible avec la déchloration réductive*, d'après la littérature : l'injection d'un flux d'eau riche en oxygène qui doit perturber le milieu confiné anoxique favorable à la déchloration réductive, et qui correspond à une des hypothèses de base du modèle proposé. Les analyses en sortie de colonne montrent, de plus, que la teneur en O_2 diminue très peu au cours de l'essai (le flux d'eau est trop important pour l'oxygène soit consommé par le sol). *Polden Insavalor conclut, à ce sujet, à la préservation d'"îlots" anaérobies dans le sol pendant les essais, au sein desquels la flore de déchlorateurs est restée active et confirme les phénomènes de déchloration réductive en milieu anaérobie.*

La disparition des éthènes chlorés au cours des essais peut être retraduite en une constante de dégradation du premier ordre [4] selon deux approches opposées :

1. soit on considère que les résultats obtenus sont représentatifs d'un lessivage des sols et de mécanismes de dégradation sur 10 ans, et la constante de dégradation est calculée sur la base d'un essai d'une durée de 3 650 jours (hypothèse sécuritaire en terme de persistance des PCE et TCE dans le milieu, mais non en terme de production de CV) ;

[3] Les conditions opératoires pour les deux essais consistaient en une percolation ascendante, avec capture des gaz en tête, le dosage de trois percolats à 10, 20, et 30 jours et d'un gaz en fin d'essai, et la recirculation du deuxième percolat.

[4] En considérant les hypothèses associées à cette approximation décrites précédemment.

2. soit on considère que les résultats obtenus sont représentatifs de la durée de l'essai et que le lessivage accéléré (relativement à l'échelle de temps considérée pour la dégradation) des sols n'a pas d'impact sur les cinétiques de dégradation observées.

Dans le premier cas, on surestime le temps de $\frac{1}{2}$ vie (persistance de la substance dans le milieu), dans le second cas on le sous-estime peut-être. Le tableau 21 fournit l'estimation des temps de $\frac{1}{2}$ vie pour les deux approches :

Substances	Temps de $\frac{1}{2}$ vie (j)	
	HYP 10 ans	HYP 30 jours
PCE	920	**7,6**
TCE	770	**6,3**

TAB. 21 – *Essai colonne Polden Insavalor : estimation de la dégradation des éthènes chlorés*

La disparition des polluants observée lors des essais colonne pourrait donc correspondre à un temps de demie-vie de l'ordre de 7 jours, si on considère que le renouvellement de la phase dissoute par circulation d'un flux hydrique n'a pas eu d'effet sur la déchloration réductive (cela revient à négliger la perturbation géochimique engendrée par la percolation d'eau sur le sol et considérer l'essai colonne en tant qu'essai de biodégradation, ce qui est une hypothèse lourde). Bien que seules les cinétiques calculées sur la base des 10 ans soient fournies par Polden Insavalor, le sous-traitant indique également que la période de temps simulée est probablement intermédiaire entre 30 jours et 10 ans, plus proche de 30 jours que de 10 ans.

C'est le temps de demie-vie le plus court ($\approx 7j$ pour les TCE et PCE) qui sert de valeur de référence pour nos travaux.

2.1.7 Conclusions sur la capacité de déchloration des éthènes chlorés sur le site Gerber et les effets limitants éventuels

L'observation des distributions en polluants et en autres espèces redox permet de conclure sur la présence d'un panache réduit d'extension significative au droit du site Gerber, compatible avec la déchloration réductive des éthènes. La déchloration réductive est parallèlement avérée par l'observation d'une diminution significative des teneurs en PCE et TCE dans l'espace et l'apparition de produits de déchloration.

Les données redox collectées ne sont pas suffisantes pour tracer une zonation précise des processus redox à l'échelle de la contamination, mais permettent néanmoins de dégager des informations importantes :

1. compte tenu des teneurs en sulfates dans les deux aquifères, la méthanogenèse doit être restreinte à la zone de la confluence des bras Nord et Sud de l'Orge, dans la nappe des alluvions et dans une moindre mesure dans la nappe de la craie.
2. d'après la forte accumulation de cis 1,2 DCE, de CV et surtout de chlorures au droit de la source, la déchloration peut être complète et une grande partie du site, au droit de la zone source, pourrait être à l'état de *sulfato-réduction* (les fortes teneurs en fer dissous, pratiquement synonyme de fer ferreux, peuvent en effet reflèter un processus courant ou passé [Bjerg *et al.*, 1995]),

3. la partie Ouest du site, dans la nappe des alluvions, serait plutôt, de par les teneurs en CO, accepteurs et donneurs d'électrons réduits et potentiel redox, à l'état ferro-réducteur, voire μaérobie pour sa limite Ouest,
4. le retour à un état μaérobie semble se produire à environ 200 mètres en aval du site dans la nappe de la craie et 300 à 400 mètres dans la nappe des alluvions.

Le protocole de screening US-EPA spécifique à l'atténuation naturelle des solvants chlorés a été appliqué au site de Sermaise (la feuille d'évaluation est présentée figure 71, page 164). Deux calculs ont été menés en excluant ou non du score les notes correspondant aux composés TCE, CV et chlorures (l'US-EPA conseille de ne pas prendre en compte les assertions, lorsqu'elles ne sont pas avérées par l'existence de mesures réalisées dans les règles de l'art ou lorsque l'origine biogénique des produits de dégradation n'était pas prouvée). *Les deux feuilles aboutissent respectivement aux notes de 21 et 29. Ces deux valeurs correspondent à l'existence d'une déchloration réductive significative sur le site.*

Selon la classification des panaches de solvants chlorés proposée par [NRMRL, 1998], le site de Sermaise correspond à la configuration favorable d'un couplage des types 1 et 3 (cette classification a été détaillée précédemment, § 2.2.6, page 30).

La relative stabilité de la source et des teneurs en produits de déchloration au cours des trois dernières années indique le maintien du rythme de déchloration très soutenu caractérisant le coeur du panache dans les alluvions en 2001 : *ceci est plutôt favorable à un régime d'atténuation à l'état permanent au coeur du panache.*

Par ailleurs, compte tenu de l'état de réduction du panache et des teneurs en produits de dégradation observées, il semble que *les fortes teneurs en COT de la zone source inhibent peu la dégradation.* Ceci est en cohérence avec [Lerner *et al.*, 2000] qui observent une inhibition de l'activité microbienne au delà d'une COT de 1 000 mg/l.

Par contre, *la présence de nitrates dissous (incompatibles avec la déchloration réductive des éthènes chlorés) le long de la berge de l'Orge et au droit de la chute du moulin peut induire une limitation de la déchloration dans ces zones.*

2.2 Première appréciation des masses dégradées et de la pérennité de la dégradation

2.2.1 Estimation de la masse d'éthènes chlorés dégradée (sur la base des données 2001)

Si l'on part du principe que la source ne contient pas de chlorures, on peut apprécier le taux de dégradation des solvants chlorés (tous confondus) à l'état dissous en comparant la quantité de solvants chlorés présente dans le panache par rapport aux chlorures.

Natural Attenuation Screening Protocol

The following is taken from the USEPA protocol (USEPA, 1998). The results of this scoring process have no regulatory significance.

Interpretation	Score
Inadequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	0 to 5
Limited evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	6 to 14
Adequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	15 to 20
Strong evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	>20

Score: 29

Scroll to End of Table

* reductive dechlorination

Analysis	Concentration in Most Contam. Zone	Interpretation	Yes	No	Points Awarded
Oxygen*	<0.5 mg/L	Tolerated, suppresses the reductive pathway at higher concentrations	○	◉	0
	> 5mg/L	Not tolerated; however, VC may be oxidized aerobically	○	◉	0
Nitrate*	<1 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	◉	○	2
Iron II*	>1 mg/L	Reductive pathway possible; VC may be oxidized under Fe(III)-reducing conditions	◉	○	3
Sulfate*	<20 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	◉	○	2
Sulfide*	>1 mg/L	Reductive pathway possible	◉	○	3
Methane*	>0.5 mg/L	Ultimate reductive daughter product, VC Accumulates	○	◉	0
Oxidation Reduction Potential* (ORP)	<50 millivolts (mV)	Reductive pathway possible	○	○	
	<-100mV	Reductive pathway likely	◉	○	2
pH*	5 < pH < 9	Optimal range for reductive pathway	◉	○	0
TOC	>20 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination; can be natural or anthropogenic	◉	○	2
Temperature*	>20°C	At T >20°C biochemical process is accelerated	○	◉	0
Carbon Dioxide	>2x background	Ultimate oxidative daughter product	◉	○	1
Alkalinity	>2x background	Results from interaction of carbon dioxide with aquifer minerals	○	○	
Chloride*	>2x background	Daughter product of organic chlorine	◉	○	2
Hydrogen	>1 nM	Reductive pathway possible, VC may accumulate	○	○	
Volatile Fatty Acids	>0.1 mg/L	Intermediates resulting from biodegradation of aromatic compounds; carbon and energy source	○	○	
BTEX*	>0.1 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination	◉	○	2
PCE*		Material released	◉	○	0
TCE*		Daughter product of PCE [a/]	◉	○	2
DCE*		Daughter product of TCE. If cis is greater than 80% of total DCE it is likely a daughter product of TCE[a/]; 1,1-DCE can be a chem. reaction product of TCA	◉	○	2
VC*		Daughter product of DCE[a/]	◉	○	2
1,1,1-Trichloroethane*		Material released	◉	○	0
DCA		Daughter product of TCA under reducing conditions	◉	○	2
Carbon Tetrachloride		Material released	◉	○	0
Chloroethane*		Daughter product of DCA or VC under reducing conditions	◉	○	2
Ethene/Ethane	>0.01 mg/L	Daughter product of VC/ethene	○	○	
	>0.1 mg/L	Daughter product of VC/ethene	○	○	
Chloroform		Daughter product of Carbon Tetrachloride	○	○	
Dichloromethane		Daughter product of Chloroform	○	○	

* required analysis.
a/ Points awarded only if it can be shown that the compound is a daughter product (i.e., not a constituent of the source NAPL).

SCORE Reset

End of Form

FIG. 71 – *Evaluation du potentiel d'atténuation naturelle sur le site de Sermaise, d'après [ORD US-EPA, 2000]*

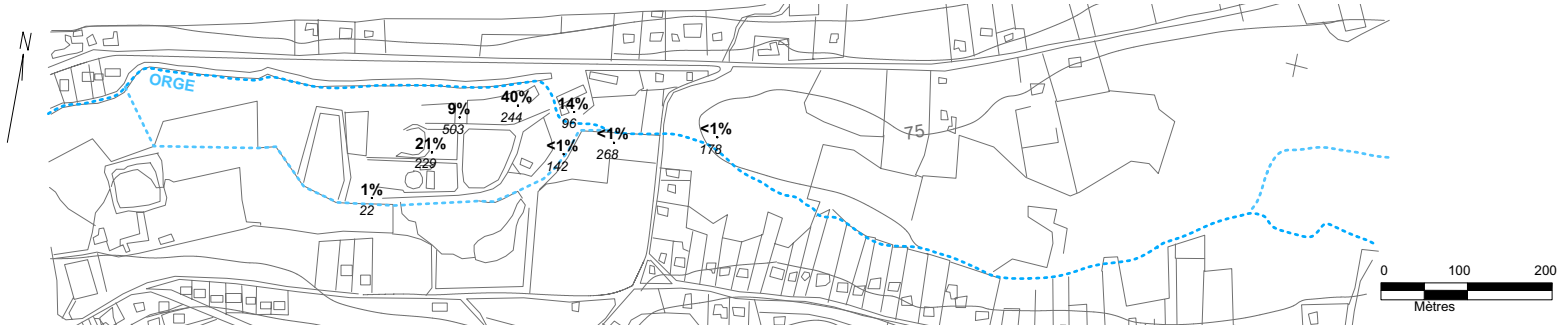


FIG. 72 – *Proportion d'organochlorés dissous non dégradés sur la base des chlorures totaux dissous dans la nappe des alluvions (2001)*

FIG. 73 – *Proportion d'organochlorés dissous non dégradés sur la base des chlorures totaux dissous dans la nappe de la craie (2001)*

Les figures 72 et 73, page 166, présentent, pour chaque piézomètre des formations de la craie et des alluvions, trois informations :

– **au dessous du point** : la teneur en chlorures totaux dissous (formes organiques et inorganiques), c'est à dire la somme :

teneurs en solvants chlorés dissous [a] (équivalents chlorures, mg/l)
+
les chlorures mesurés (mg/l)
[a]Tous les OHV mesurés sur les piézomètres sont pris en compte.

– **au dessus du point** : la proportion de chlorures d'origine anthropique (propre au site Gerber) encore sous forme organique, c'est à dire le rapport :

$$\frac{\text{solvants chlorés (éq. } Cl^-\text{, mg/l)}}{\text{solvants chlorés (éq. } Cl^-\text{, mg/l)} + Cl^- \text{ mesurés (mg/l) - bruit de fond local en } Cl^-.}$$

On constate que, si les hypothèses s'avèrent justifiées, les OHV présents dans les panaches constituent une proportion faible des OHV potentiellement dégradés : pour les alluvions, ils constituent au droit de la source environ 19% des chlorures totaux [5] *et moins de 1% en aval.*

Si l'on intègre grossièrement (les limites des panaches en aval sont mal connues) les distributions dissoutes observées pour les différents éthènes chlorés et produits de dégradation sur les volumes d'eaux souterraines concernés, on peut calculer la proportion de PCE et TCE observés *dans les panaches* par rapport à la masse *initiale* de PCE et TCE, actuellement observée sous forme de chlorures, CV, cis 1,2 DCE, TCE et PCE dans les panaches (ceci nécessite toujours de considérer l'hypothèse selon laquelle les chlorures observables au delà du bruit de fond proviennent intégralement de la dégradation de solvants chlorés). Le calcul peut être réalisé de deux manières, en prenant en compte ou non l'existence de la sorption de PCE et TCE dans les aquifères. Les concentrations mesurées dans les piézomètres aux alluvions ont été intégrées sur 5 mètres d'aquifère dont les propriétés (capacité de sorption, porosité) ont été considérées comme homogènes et renseignées comme des alluvions grossières.

La sorption a été estimée sur la base de teneurs en matières organiques mesurées ou estimées dans les sols et des formulations empiriques de Kooper et de Barberis rapportées § 2.1.3.4, page 21, permettant l'estimation du coefficient de partition sol/eau.

A partir de cette estimation des masses de produits pères et de produits de dégradation, on déduit la proportion de polluant dégradée :

dans le cas où la sorption n'est pas prise en compte : les panaches sont caractérisés par 91% de PCE et TCE à l'état complètement dégradé, sous forme de chlorures,

dans le cas où la sorption des PCE et TCE est prise en compte : les panaches sont caractérisés par 83% de PCE et 86% de TCE à l'état complètement dégradé, la part complémentaire étant en grande partie sous forme sorbée.

[5]Valeur moyenne pondérée par les chlorures totaux.

	Masse (alluvions + craie)	
Composé	**Pas de sorption**	**Sorption**
PCE	**72 kg**	**510 kg**
TCE	**67 kg**	**318 kg**
Cis 1,2 DCE	401 kg	401 kg
CV	12 kg	12 kg
Chlorures (30%)	**7 110 kg**	**7 110 kg**

Pour ces calculs, les données suivantes ont été utilisées :
épaisseur mouillée alluvions : 5 m, craie : 15 m,
porosité à saturation alluvions : 0.2, craie : 0.1,
sorption pour les PCE/TCE : $R_d = 7/5$ dans les alluvions, traceurs dans la craie,
proportion des chlorures provenant d'éthènes : 30%,
(les choix de la proportion de chlorures et des facteurs de retard sont expliqués respectivement § 3.2.5, page 180 et § 3.2.5.4, page 183),
la source d'éthènes chlorés initiale est considérée comme constituée de 50% de PCE et 50% de TCE.

TAB. 22 – *Proportion d'éthènes chlorés dégradés dans les panaches (sur la base des données 2001)*

Les masses dissoutes et les rapports calculés sur le site de Sermaise sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés par [Witt *et al.*, 2002] pour la zone polluée *Area 6* du site de *Dover Air Force Base*, mais cette dernière est caractérisée par une extension beaucoup plus importante et les teneurs en polluants observées proportionnellement plus faibles.

Ces observations sont intéressantes en terme d'atténuation de l'intensité des concentrations de polluants dissous transférées en aval, et donc en terme de risque sanitaire par voie eau. Mais, elles ne sont pas généralisables à la source sol elle-même en l'absence d'information sur la dégradation des éthènes qui ne sont pas à l'état dissous ou sorbé.

2.2.2 Durée de vie des différentes composantes de la source et la pérennité des conditions de dégradation (sur la base des données 2001)

Comme cela a été dit précédemment, la source principale de pollution n'est pas encore sur la voie de l'épuisement. Même si l'on observe actuellement une dégradation intensive des solvants chlorés, il est intéressant, pour mieux cerner le devenir de la contamination sur le long terme, de déterminer laquelle des deux composantes de la source, $CO_{anthropique}$ complémentaire aux éthènes chlorés ou les éthènes chlorés eux-mêmes, sera épuisée en premier (ceci dans la mesure où c'est le panache de $CO_{anthropique}$ et sa dégradation qui garantissent actuellement l'efficacité de l'atténuation naturelle des éthènes).

2.2.2.1 Estimation des durées de vie des composantes COT et éthènes chlorés pères

L'estimation de la durée d'un terme source est réalisable à partir de la formule suivante :

$$t = \frac{MDS}{Q.C_s}$$

avec t le temps (T) ;
MDS la masse de polluant lixiviable contenue dans la source (M) ;

Q l'écoulement au travers de la zone source (L^3/T) ;
C_s la concentration observée en zone source en l'absence de dégradation (M/L^3).

Pour les différents composants, les concentrations dissoutes caractérisant la source en l'absence de dégradation ne sont pas connues avec certitude : en effet, des produits de dégradation sont observés à l'extrême Nord Est du site, ce qui laisse penser que la biodégradation a lieu au droit ou au voisinage très proche de la source principale (l'amont hydraulique à l'extrême Nord Est du site n'est pas pollué). Les maxima de concentrations dissoutes observés sont donc sans doute le reflet d'un terme source déjà dégradé.

Pour l'exemple, nous avons réalisé deux calculs d'estimation de la durée de vie de la source avec et sans prise en compte de la dégradation au droit de la source.

1. Sans dégradation : les maxima dissous en TCE et $CO_{anthropique}$ observés en 2001 dans la formation des alluvions sont considérés comme reflètant l'intensité effective de la source. Les durées de vie obtenues seront donc surestimées si le flux réellement émis est plus fort.
2. Avec dégradation : une partie de la teneur en chlorures observée au droit de la source a été retraduite en équivalent TCE (ces chlorures sont considérés comme les produits de dégradation du TCE).
   Pour l'estimation de cette quantité de TCE équivalente, on a considéré l'hypothèse d'une vitesse de dégradation et d'une sorption équivalente pour tous les composés chlorés "pères" constituant la source. La quantité est donc déduite par proportionnalité de la participation du TCE au mélange de solvants chlorés observé sur le site (voir § 3.2.5, page 180). La part de carbone minéral d'origine organique associée à la biodégradation du $CO_{anthropique}$ a également été intégrée dans le maxima de $CO_{anthropique}$. L'éventuelle sorption des composés n'est pas prise en compte.

Le tableau 23 présente les résultats obtenus pour les composés $CO_{anthropique}$ et TCE.

	SANS dégradation		Dégradation COMPRISE	
Composé	Maxima SOURCE	**Durée de vie**	Maxima SOURCE	**Durée de vie**
$CO_{anthropique}$	1 000 mg/l	**133 ans**	1 400 mg/l	**95 ans**
TCE	15 mg/l	**156 ans**	180 mg/l	**13 ans**

Pour ces calculs, on a considéré les masses de $CO_{anthropique}$ et TCE en place évoquées § 1.3.5 et 1.3.4, page 123 (compte tenu de la masse de PCE estimée, le rôle du PCE est négligé ici). Le flux polluant émis au droit de la source a été calculé sur la base d'une perméabilité des alluvions grossières de 4 .10^{-4} m/s, une section polluée perpendiculairement à l'écoulement de 80 m de long sur 2 m d'épaisseur et un gradient hydraulique moyen de 0,6 %.

Tab. 23 – *Calculs simplifiés de durée d'émission des différents composants la source (sur la base des données 2001)*

On constate, à partir de ce calcul très simplifié, que *le problème de gestion du site ne se pose pas du tout de la même façon selon le degré d'efficacité de la déchloration des éthènes chlorés au droit de la source* : si les concentrations maximales mesurées reflètent effectivement l'intensité d'émission de la source, il est probable que les conditions de déchloration actuellement observées sur le site ne soient pas pérennes jusqu'à l'épuisement total de la masse en place et que les teneurs en solvants chlorés émises vers l'aval augmentent dans le futur, en corrélation avec la régression du panache réduit. En revanche, si les concentrations maximales observées sont le

résultat d'une biodégradation, il est possible que la source de solvants chlorés s'épuise avant celle de $CO_{anthropique}$, ce qui est plus favorable en termes de risque et de gestion du site.

2.3 Conclusion

Il existe une déchloration intense des éthènes chlorés au droit du site Gerber. Compte tenu des niveaux de contamination observés dans les alluvions et dans la craie, il semble que l'essentiel du PCE et du TCE soit dégradé dans la formation des alluvions et que la déchloration dans la craie, peut-être d'intensité équivalente, affecte des teneurs en PCE et TCE beaucoup plus faibles.
L'existence de fortes teneurs en éthènes chlorés en aval du site dans la craie semble essentiellement s'expliquer par la faible extension de la zone réduite dans cette formation, du fait d'un transfert de $CO_{anthropique}$ moindre dans cette formation et d'un apport important d'eau et d'oxydants en provenance des coteaux crayeux.

La chronique de données disponible pour le site a permis de mettre en évidence une relative stabilité de la source et de l'intensité de la déchloration en coeur du panache des alluvions.

Ces informations ne permettent cependant pas de conclure sur d'autres points tels que :

1. la stabilité actuelle des panaches,
2. la durée de vie de la source et la pérennité des conditions de dégradation,
3. la sensibilité des panaches aux facteurs environnementaux,
4. voire le temps d'installation des panaches ou de régression dans le cas de l'épuisement de certaines composantes de la source.

La modélisation des panaches dissous, à partir de l'approche simplifiée proposée en partie II, permet, en couplant les concentrations observées à une connaissance assez détaillée de hydrodynamique du site, de simuler les flux polluants circulant au droit du site et de préciser les deux premières questions, voire la troisième. La réponse à la dernière question nécessiterait l'utilisation d'un modèle de transport réactif plus complexe que celui mis en oeuvre dans le cadre de ce travail, réalisable sur la base d'une connaissance géochimique des aquifères plus approfondie.

Chapitre 3

Modèle conceptuel

Sommaire

3.1 Modélisation de l'écoulement 172
3.1.1 Géométrie 172
3.1.2 Paramètres hydrodynamiques 173
3.1.3 Conditions aux limites 174
3.1.4 Points sensibles concernant le calage 175
3.2 Modélisation de l'atténuation 177
3.2.1 Contexte de pollution mixte et de modélisation globale de la source 177
3.2.2 Caractéristiques de la source 178
3.2.3 Dispersivité des aquifères 179
3.2.4 Conditions aux limites et initiales 180
3.2.5 Renseignement des éthènes chlorés 180
3.2.6 Renseignement du carbone organique complémentaire 183
3.2.7 Renseignement a priori du composé CO_2 187
3.2.8 Renseignement a priori du composé Ae^- 187
3.2.9 Points sensibles concernant le calage 188
3.3 Conclusion 192

La contamination observée sur le site a été simulée à l'aide du modèle de transport réactif simplifié présenté en partie II, sur la base d'un modèle conceptuel.

Le modèle conceptuel consiste ici en la représentation qualitative du système de transport, qui synthétise ce qui est connu ou suspecté concernant les sources de contamination, sur les mécanismes de relâchement, et sur le devenir et le transport de ces contaminants (conditions aux limites, conditions initiales, description géologique, régime d'écoulement, distribution des sources et puits, distribution des conductivités hydrauliques, paramètres du transport et des réactions biogéochimiques). La qualité des résultats du modèle numérique dépend de la qualité de ce modèle conceptuel.

Nous présentons donc dans le présent chapitre les principales caractéristiques prises en compte pour renseigner la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sur le site de Sermaise. Ces caractéristiques ont quelque peu évolué au cours du calage du modèle. ***Nous décrivons ici la compréhension aboutie de l'ensemble des mécanismes en jeu*** *et soulignons les points sensibles du calage.*

3.1 Modélisation de l'écoulement

3.1.1 Géométrie

3.1.1.1 Extension géométrique

Deux modèles d'extension différente ont successivement été utilisés :

un modèle de grande extension [1] : sa limite avale a été définie en se basant sur les niveaux d'eau mesurés dans des piézomètres situés à l'amont immédiat du site pollué Debono (La Rachée), à plus d'un kilomètre en aval du site Gerber. Des polluants sont encore observés à ce niveau. La limite Ouest amont est située au niveau du pont de Sermaise (zone située 250 mètres en amont du site Gerber et pourvue de piézomètres). Le site est conceptualisé de la façon décrite ci dessous :

- 1900 m de long, du pont de Sermaise à l'amont, jusqu'à la Rachée à l'aval,
- 560 m de large, regroupant l'ensemble de la vallée alluviale et le pied des coteaux Nord et Sud,
- 55 m de hauteur regroupant les formations superficielles et les différents horizons de craie (craie altérée, craie aquifère, craie saine),
- le cours d'eau de l'Orge.

Les limites Nord et Sud du modèle correspondent à la limite coteaux/vallée alluviale.

un modèle plus local, de superficie réduite de moitié (à la fois à l'amont et à l'aval), propre aux simulations de transport réactif. La nouvelle extension a été choisie sur la base des panaches en éthènes chlorés observés et des contraintes de temps de calcul du transport. Le modèle local est identique (pour la partie qui leur est commune) au modèle de grande extension. Les conditions aux limites amont-aval du modèle local sont déduites du modèle de grande extension.

La figure 74 présente l'extension géométrique du grand modèle.

Fig. 74 – *Définition de l'extension latérale du modèle écoulement*

[1] Ce modele a été réalisé par Sogreah dans le cadre d'une étude sur Sermaise.

3.1.1.2 Formations géologiques, aquifères et rivières représentés

Le modèle intègre de façon cohérente les données des investigations de terrains réalisées, notamment les essais de pompage existants, les données de piézométrie (essentiellement l'année 2001), les coupes lithologiques de l'ensemble des sondages et points d'eau réalisés sur site et aux environs, ainsi que les données issues des campagnes de géophysique.

Cinq terrains sont pris en compte, représentés par des milieux poreux homogènes :

les alluvions fines et les remblais sur une épaisseur variant de 0 à 8 m,

les alluvions grossières sur une épaisseur variant de 0 à 6 m,

un horizon plus imperméable associé au recouvrement tertiaire, d'une épaisseur variant de 0 à 3 m et en partie responsable de la captivité de la nappe à l'aval du modèle,

la craie altérée argileuse en toit de craie, d'une épaisseur de 2 m,

la craie aquifère sur une épaisseur de 15 à 20 m, où plusieurs chenaux de fracturation, localisés grâce à la campagne de géophysique, ont été implantés dans le modèle.

Les bras Nord et Sud de l'Orge sont représentés. Le cours de la rivière est constitué d'un milieu poreux homogène de forte perméabilité. Le pouvoir colmatant des berges et du lit est reproduit par des parois semi-perméables, caractérisées par un coefficient d'échange.

La figure 75 présente la retranscription des différentes formations hydrogéologiques représentées après discrétisation du modèle conceptuel, ainsi que l'emprise du modèle de transport réactif.

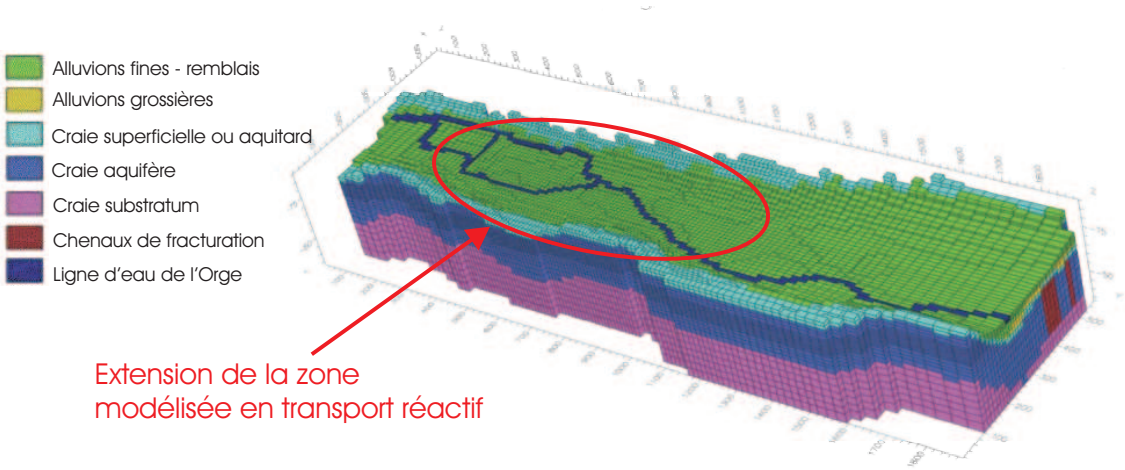


FIG. 75 – *Formations hydrogéologiques représentées et emprise du modèle de transport réactif*

3.1.2 Paramètres hydrodynamiques

La perméabilité des différentes formations a été évaluée *a priori* à partir des essais de pompage réalisés sur la zone d'étude (voir tableau 16, page 118). Une valeur moyenne a été sélectionnée pour l'ensemble de chacune des formations géologiques modélisées, malgré les variations de propriétés géologiques possibles. Les porosités efficaces de chaque formation ont été estimées à partir des descriptions lithologiques des piézomètres, des données de granulométrie et des mesures de

porosité totale sur les échantillons de sols (voir Annexe J, § J.5, page 306).

Le tableau 24 synthétise les caractéristiques hydrodynamiques des terrains utilisées dans le modèle, après calage. Les perméabilités correspondent aux ordres de grandeurs déduits des interprétations des essais effectués sur le site.

Formation	**Perméabilité à saturation (m/s)**	**Porosité efficace**	**Disp. L (m)**	**Disp. T (m)**
Alluvions fines, remblais	1.10^{-5}	0.15	5	1
Alluvions grossières	3.10^{-4}	0.2	20	2
Aquitard	3.10^{-9}	0.1	5	0.5
Craie altérée (coteaux /vallée)	4.10^{-5}	0.1	5	2.5
Craie aquifère (coteaux)	2.10^{-5}	0.1	5	2.5
Craie aquifère (vallée)	2.10^{-4}	0.1	5	2.5
Chenaux fracturés	2.10^{-3}	0.1	10	5

TAB. 24 – *Paramètres hydrodispersifs des formations modélisées, après calage*

Le choix des dispersivités est expliqué § 3.2.3, page 179. La perméabilité des mailles rivière et le coefficient d'échange sont des paramètres de calibration.

3.1.3 Conditions aux limites

Les conditions hydrauliques aux limites du site sont exprimées en termes de niveau et/ou débit.

Les limites Est et Ouest sont des limites à potentiel imposé correspondant aux valeurs mesurées dans les piézomètres. À l'Est, le potentiel de la craie est différent de celui des alluvions, compte tenu de l'entrée en captivité de l'aquifère.

Au Nord et au Sud du modèle, l'apport hydrique en provenance des coteaux est représenté par deux flux imposés, dont les valeurs ont été estimées *a priori* à partir de la différence de superficie entre les bassins versants topographiques amont et aval caractéristiques de l'emprise du modèle (5 km^2), la superficie du bassin versant topographique de St Evroult (aval au modèle, 114 km^2) et la part du module total de l'Orge revenant à l'eau souterraine à St Evroult (de l'ordre de 200 l/s). L'estimation a consisté à considérer l'hydrogramme mois par mois et à affecter à l'écoulement souterrain la valeur donnée par le débit journalier le plus faible du mois [Mégnien, 1979]. Les flux imposés sont attribués aux formations crayeuses seulement, qui alimentent la nappe alluviale. La partie inférieure de la craie aquifère est considérée comme imperméable (au delà de 20 à 25 mètres d'épaisseur, la craie n'est plus aquifère et constitue le *substratum* du modèle).

Une pluie efficace de 110 mm/an recharge la nappe depuis la surface, par l'intermédiaire d'un flux surfacique imposé sur la surface topographique du modèle d'après la carte des pluies efficaces [Louvrier & Margot, 1983].

La ligne d'eau (moyenne) de l'Orge est également caractérisée par une condition de potentiel imposé. Elle a été renseignée sur la base des données limnimétriques mesurées sur le site et à la station limnimétrique aval à St Evroult. Le coefficient de colmatage appliqué sur les berges et le lit permet de calibrer les échanges nappe/rivière. Les débits transférés par cette limite, de

la rivière vers les nappes, et des nappes vers la rivière, ont été spécifiquement suivis par des surfaces de calcul de débit : ils sont cohérents avec l'ordre de grandeur des échanges estimé sur le terrain par des jaugeages différentiels sur l'Orge.

Si cela s'avère nécessaire, les conditions de potentiels imposés peuvent être traduites en flux imposés, pour que l'impact de modifications de conditions hydrauliques au sein du modèle puisse être évalué d'une façon qui ne soit pas biaisée par le maintien de conditions de potentiels, à l'aval et l'amont du modèle, qui n'auraient pas lieu d'être.

Compte tenu du manque de connaissance sur les apports hydriques en provenance des coteaux, *un régime hydraulique permanent moyen a été considéré pour la simulation de l'écoulement.* Cette simplification a un impact important sur la conformité des panaches polluants modélisés si l'hydraulique du site pollué est caractérisé par de fortes fluctuations saisonnières, car ce comportement peut modifier transitoirement :

1. le lessivage de la source de pollution et le transfert des polluants des alluvions vers la craie,
2. l'orientation de la migration des panaches des alluvions et de la craie. Le drainage généré par l'Orge doit garantir le maintien de l'orientation du panache des alluvions selon l'axe de la vallée. Ceci n'est pas généralisable à la craie, puisque l'aquifère se dissocie progressivement de celui des alluvions en aval du site.

L'impact de l'hypothèse de régime hydraulique permanent aurait donc un effet plus important sur les panaches simulés dans la nappe de la craie, que dans celle des alluvions.

Au cours du suivi piézométrique et limnimétrique réalisé en 2001, de faibles fluctuations sont observées à moyen terme dans la vallée, au droit des piézomètres et de la ligne d'eau. Parallèlement, les perturbations générées par les travaux mises à part, l'intensité d'émission de la source polluante semble également être relativement stationnaire. *Ces observations sont donc plutôt favorables à la simplification du régime hydraulique à un état permanent.*

3.1.4 Points sensibles concernant le calage

Les déchets industriels qui ont contaminé le site Gerber ont été enfouis dans la formation des alluvions limoneuses et les remblais, mais ils affectent les deux aquifères des alluvions et de la craie. La compréhension de la circulation des flux hydriques :

- au sein des alluvions limoneuses et grossières, en interaction avec la rivière,
- et à la transition alluvions - craie,

est donc fondamentale puisque ceux-ci conditionnent le lessivage de la source polluante et la migration des polluants à grande distance dans les aquifères.

3.1.4.1 Relations nappe-rivière

En amont du moulin, le bras Nord de l'Orge, en position de surplomb par rapport au site, alimente la nappe alluviale. En aval hydraulique du moulin, la rivière draine les formations superficielles. Du point de vue du devenir des panaches dissous,

- une alimentation surestimée des formations alluviales au droit de la source engendrerait une surestimation du flux polluant émis par la source et biaiserait les conclusions sur la durée de vie de la source et les cinétiques de dégradation calibrées sur la base de ce champ de vitesses,

– une surestimation du drainage de la nappe alluviale par l'Orge minimiserait le transfert polluant vers l'aval lointain via les eaux souterraines, et donc les risques associés à ce milieu d'exposition.

Le colmatage des berges de l'Orge a été calibré de façon à ce que soient correctement reproduits :
– la piézométrie du site,
– l'ordre de grandeur des débits de drainage de l'Orge (mesurés lors des différentes campagnes de jaugeage différentiel),
– et l'extension des panaches de chlorures observés.

3.1.4.2 Relation alluvions-craie

La compréhension des relations alluvions-craie repose sur les connaissances de l'hydrogéologie locale (lithologie, apports en provenance des coteaux, niveaux piézométriques mesurés) et les caractéristiques des panaches en chlorures dans les deux formations.

Plusieurs points sont à noter concernant les teneurs moyennes en chlorures mesurées dans les nappes des alluvions et de la craie :
– les chlorures identifiés dans la nappe alluviale sont retrouvés dans la nappe de la craie (transfert vertical de la pollution depuis la surface), dans la même gamme de concentrations maximales en 2001 et en concentrations maximales quatre fois inférieures en 2003,
– les concentrations transférées en aval lointain dans la craie sont beaucoup plus faibles (de 5 à 15 mg/l au dessus du bruit de fond) que celles mesurées dans les alluvions (plusieurs centaines de mg/l). Pourtant, les piézomètres localisés en aval du site sont normalement suffisamment longs pour intercepter l'intégralité de la craie aquifère et ont été implantés au droit de zones fracturées de la craie, sur la base de campagnes de géophysique.

Deux cas de figure extrêmes peuvent être envisagés au vu de ces données :

soit une contamination très ponctuelle de l'aquifère de la craie, en considérant qu'un horizon peu perméable protège la craie et que l'exécution de fosses, par exemple, a pu endommager cet horizon aquitard et permettre une communication entre les deux nappes,

soit une contamination plus massive de la craie, de par l'absence d'aquitard entre alluvions et craie, avec une forte dilution du panache au cours de sa migration, par les apports en provenance des coteaux.

La carte géologique du secteur indique l'existence d'un recouvrement tertiaire sur la craie Sénonienne dans la vallée, au voisinage du site : les formations susceptibles de séparer les deux nappes aquifères du Sannoisien - Ludien et l'Argile Plastique Eocène sont rapportées au lieu dit de la Mercerie, à proximité du site Gerber. Bien que ces formations aient été peu remarquées au cours de la foration des points d'eau sur site et à proximité, l'entrée effective de la craie en captivité à l'aval du site indique la séparation progressive des deux aquifères de l'Ouest vers l'Est.

Il semble, d'après le calage hydrodispersif du modèle, que l'on se situe dans une configuration intermédiaire aux deux solutions présentées ci-dessus :
– la reproduction de la captivité de la craie (20 à 30 cm à 200 mètres du site) a nécessité la représentation de l'aquitard en aval proche du site. Au droit du site, seul l'horizon de craie argileuse observé (deux mètres affectés d'une perméabilité plus faible de 4.10^{-5} m/s)

surplombe la craie aquifère (2.10^{-4} m/s).
Le gradient de charge ascendant ainsi reproduit au droit du site (à l'exception du voisinage de l'Orge Nord) induit une contamination plus limitée de la nappe de la craie en chlorures, relativement à celle des alluvions.
– Cette contamination de la craie, moindre, mais encore significative, est massivement diluée par les apports en provenance des coteaux.

3.2 Modélisation de l'atténuation

3.2.1 Contexte de pollution mixte et de modélisation globale de la source

Dans le cadre de la description du site de Sermaise, on a pu voir que :
– *les éthènes chlorés n'étaient pas les seuls solvants chlorés observables sur le site*, or ceux-ci se dégradent et produisent des chlorures,
– *les solvants constituaient une part mineure du carbone organique anthropique ($CO_{anthropique}$) émis par la source de pollution* ; le $CO_{anthropique}$ complémentaire aux éthènes chlorés [2], plus oxydable, induit l'apparition du panache réduit qui conditionne la déchloration réductive des éthènes chlorés.

La présence des (m)éthanes chlorés et du $CO_{anthropique}$ complémentaire doivent être pris en compte dans la modélisation de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés :
– le $CO_{anthropique}$ complémentaire est représenté sous forme de deux composés transportés, facilement et difficilement oxydables,
– l'existence d'autres solvants dans la source est prise en compte lors du calage du modèle sur les panaches de chlorures (voir § 3.2.5, page 180).

L'ensemble des composés transportés et atténués par le modèle de transport réactif sont les suivants (voir § 3.3 de la partie II, page 92) :

PCE TCE	tétrachloréthylène, trichloréthylène,	composés constitutifs de la source injectés sur site dans le modèle, le TCE est également produit par dégradation
cis 1,2 DCE CV Cl^-	cis 1,2 dichloréthylène, chlorure de vinyle, chlorures,	composés produits par dégradation
Ae^-	O_2 et NO_3^-,	composé apporté par les eaux souterraines, ainsi que par la pluie et l'Orge infiltrés
CO_b CO_{db}	CO facilement biodégradable, CO difficilement biodégradable,	composés constitutifs de la source injectés sur site dans le modèle, le $CO_{naturel}$ n'est pas représenté
CO_2	carbone minéral d'origine organique (réellement sous forme d'anhydride carbonique et d'hydrogénocarbonates).	composé produit par dégradation, le carbone minéral d'origine organique "bruit de fond" n'est pas représenté.

Le schéma réactionnel est simplifié.

En milieu aérobie et μaérobie : l'oxydation aérobie des cis 1,2 DCE, CV, CO_b et CO_{db}, associée à la consommation de Ae^- et la production de CO_2. La limitation des réactions liée à la disponibilité de Ae^- est prise en compte.

[2] $CO_{anthropique}$ auquel on soustrait les éthènes chlorés.

En milieu anaérobie : la déchloration séquentielle des PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV et les productions associées de CO_b [3] et de Cl^-, et l'oxydation des CO_b et CO_{db} produisant du CO_2.

3.2.2 Caractéristiques de la source

La source est imposée par l'injection d'un flux multi-polluant interne au modèle, caractérisé par :
- le volume de sol auquel il est affecté,
- son intensité,
- et l'évolution de ces deux derniers au cours du temps depuis le début de la contamination.

Les propriétés de la source exposées ci-dessous sont valables pour les PCE, TCE et CO.

3.2.2.1 Emission stationnaire dans l'espace et le temps

La contamination du site Gerber est ancienne et il est possible que l'extension de la zone source ait été variable dans le temps (en géométrie, en distribution d'intensité). Ces variations potentielles ne sont pas connues. Il n'a donc pas été tenté de reconstituer le terme source initial et de prendre en compte les divers travaux de dépollution qui ont pu être effectués lors du suivi du site ces vingt dernières années. *L'enveloppe géométrique de la source est la même pour toute la durée des simulations : le terme source a été renseigné sur la base de l'état observé en 2001, qui est à la fois le mieux connu et compatible avec la reproduction des panaches dissous actuellement observés.*

La relative stabilité du flux polluant émis par la source principale de pollution constituée par les terres très polluées et les fûts a été explicitée § 1.4.1.2, page 124. On fait donc l'*hypothèse d'une émission de la source d'intensité stationnaire, pour les éthènes chlorés et pour les composés CO_b et CO_{db} , en considérant que le rythme d'émission du terme source est limité par le passage en solution*, comme cela a été expliqué au § 2 de la partie II, page 71.

Le terme source à l'état observé en 2001 imposé actif, constant dans l'espace et dans le temps, rétrospectivement, de la date de début de contamination du site, estimée à 1974 [4], jusqu'à l'actuel.
Le réservoir polluant en place (masses polluantes observées dans les sols et fûts en 2001) décroit à partir de 2001 sur la base du flux polluant émis vers le milieu souterrain. Lorsque ce réservoir est épuisé, le flux polluant imposé est stoppé.

3.2.2.2 Enveloppe géométrique

Comme cela a été dit précédemment (voir § 1.3.1, page 120), le terme source est dimensionné sur la source principale reconnue en 2001, de nature majoritairement pâteuse, et constituée des terres très polluées et des fûts.

[3] Produit de la dégradation du chlorure de vinyle.

[4] Il est à noter que la date du début de la contamination est incertaine : l'exploitation a commencé dans les années cinquante, et au vu des pratiques environnementales de l'exploitant, le site devait sans doute être déjà pollué avant l'enfouissement des fûts dans les années 1972/73. Il n'a pas été fait de test de sensibilité à cette inconnue.

D'après l'étude documentaire réalisée, des déchets liquides ont également été infiltrés dans des lagunes pendant l'exploitation. Les produits légers font sans doute encore partie du terme source reconnu (une zone de flottant existe sur site). En revanche, les composés denses comme les PCE et TCE ont pu migrer dans les dépressions du toit de la craie ou plus bas. Ces éventuels *pools* d'éthènes chlorés n'ont pas été recherchés et ne sont donc pas intégrables au modèle.

La faible contamination de l'aquifère de la craie en PCE, TCE et produits de dégradation comparativement aux alluvions, est plutôt favorable à une faible migration densitaire de TCE et PCE purs dans la formation de la craie. *Ainsi, l'essentiel de la source de contamination serait représentée et une grande partie des panaches dissous observés devrait être reproduite.*

L'enveloppe géométrique du terme source correspond au volume de terres très polluées et des fûts délimité en 2001, prolongée à l'Ouest du site sur quelques dizaines de mètres (peu reconnu) pour pouvoir reproduire les panaches de COT, de nitrates et de composés chlorés actuellement observés. La source est constituée d'une enveloppe de 200 mètres de long, 70 mètres de large et de 2 mètres d'épaisseur, ce qui correspond à un volume de 28 000 m^3 de sol. La source est enfouie à la cote observée lors des investigations, cloisonnée dans l'épaisseur de limons et de remblais peu perméables. *Les polluants sont transférés depuis la base de la source vers les alluvions grossières et la craie.*

3.2.2.3 Intensité

Compte tenu du caractère relativement anarchique de l'enfouissement des déchets, il n'a pas été tenté de reproduire l'hétérogénéité de la source. *Le terme source est représenté par un flux massique imposé homogène sur le volume de sol source.*

L'intensité d'émission de la source a été calibrée sur les concentrations maximales observées en 2001 au droit de la source (et les flux hydriques locaux simulés), plutôt que sur une limite de solubilité théorique : cette dernière est en effet difficilement calculable compte tenu de l'incertitude sur la composition du terme source et donc jugée moins représentative des conditions rencontrées sur le terrain.

L'intensité du flux a été calée sur les alluvions grossières et non dans les alluvions fines / remblais : les mesures de qualité d'eau réalisées sur la source étant plutôt représentatives de la formation la plus transmissive interceptée par les piézomètres.

3.2.3 Dispersivité des aquifères

Dans la littérature, les valeurs de dispersivité utilisées dans le cadre de la modélisation du transport réactif sont très variables :

L'estimation *a priori* des dispersivités longitudinales a été réalisée à partir de la longueur des panaches observés. Les rapports $\frac{\alpha_L}{\alpha_T}$ ont été choisis sur la base de données publiées dans la littérature par lithologie d'aquifères [Anderson, 1979].

Les valeurs ont ensuite été calibrées pour permettre la bonne reproduction des panaches de chlorures, lors du calage hydrodispersif du modèle, abordé § 4.2, page 4.2. Les valeurs finalement

Référence	**Longueur du panache**	**Lithologie**	**Perméabilité ou vitesse**	**Dispersivité**		
				α_L	α_T	**Disp. numériq.**
[Brun *et al.*, 2002]	100 à 300 m	sables	10 - 50 m/j	3,5 m	0,01 m	-
[Essaid *et al.*, 1995]	300 m	sables	10 m/j	0,1 m	0,001 m	-
[Prommer *et al.*, 2002]	400 m	sables	22 m/j	0,004 m	0,0004 m	-
[Keating & Bahr, 1998]	déversement en rivière	dépôts glaciaires	vitesse 0,8 m/j	0	0	5 m

TAB. 25 – *Dispersivités publiées*

utilisées pour la simulation multi-polluant, un couple (α_L,α_T) pour chacune des formations géologiques valable pour tous les composés transportés, figurent tableau 24, page 174.

3.2.4 Conditions aux limites et initiales

Le *substratum* (base du modèle) est considéré comme imperméable aux composés transportés. Les limites latérales Nord, Sud, Est, Ouest et rivière sont caractérisées, pour chacun des composés transportés, par des concentrations imposées lorsque les flux sont entrants et par des conditions de sortie libre lorsque les flux sont sortants. Le flux d'eau imposé correspondant à la pluie est également associé à des concentrations imposées.

Les conditions redox initiales sont identiques au bruit de fond observé à proximité du site, en zone propre : elles correspondent à l'équilibre entre l'oxydation de la matière organique naturelle et les oxydants du milieu. Compte tenu de la faible vitesse d'oxydation de la matière organique naturelle, comparativement à celle du $CO_{anthropique}$ présent sur le site Sermaise, on ne simule ni la présence ni la dégradation de celle-ci : *le même bruit de fond redox est imposé pour toute la zone.*

Les accepteurs d'électrons sont apportés par l'amont hydraulique souterrain, par la rivière et par les précipitations. Les concentrations imposées caractérisant ces trois compartiments sont identiques [5] et correspondent au bruit de fond souterrain local : 8 mg/l d'O_2 et 25 mg/l de NO_3^-.

3.2.4.1 Logique de renseignement et de calage du modèle

Elle a été la suivante :

1. certains paramètres ont été imposés *a priori*, et n'ont pas été modifiés par la suite, malgré les incertitudes existantes : il s'agit de $\frac{DCO}{DBO}$, $\frac{DCO}{COT}$, et des coefficients de retard propres aux éthènes chlorés ;
2. les perméabilités des formations géologiques ont été maintenues dans une gamme de valeurs reconnues par les essais de terrain et les cinétiques de dégradation dans la gamme issue de la littérature et de l'essai colonne décrit § 2.1.6, page 161,
3. le coefficient de colmatage de la rivière, les dispersivités et les coefficients de retard du carbone organique complémentaire ont été calés pour reproduire simultanément la piézométrie et les panaches de chlorures et des autres espèces.

[5] Les eaux superficielles ne sont normalement pas chargées en nitrates, mais s'enrichissent lors du ruissellement et de l'infiltration.

3.2.5 Renseignement des éthènes chlorés

Le renseignement des éthènes chlorés concerne :
- la masse totale en place et l'intensité de la source,
- et les paramètres de sorption et de biodégradation.

3.2.5.1 Masse totale en place et l'intensité de la source

Pour le TCE, la masse totale en place utilisée est celle rapportée § 1.3.4, page 122 pour le TCE, soit 26 tonnes. *Compte tenu de la similarité des panaches en PCE et TCE au droit du site et à proximité (extension et maxima observés), il a été considéré un réservoir et une intensité de source pour le PCE du même ordre que ceux imposés pour le TCE. Ceci va à l'encontre de l'estimation de la masse en place de seulement 4 tonnes de PCE, à partir des observations* [6].

L'intensité de la source et, en conséquence, les cinétiques de dégradation, ont été calibrées de manière à reproduire deux caractéristiques des panaches d'éthènes chlorés observés :
- les maxima en éthènes chlorés observés sur site (qui peuvent être déjà le reflet d'une dégradation),
- le panache de chlorures généré par dégradation des éthènes chlorés.

La source et les paramètres d'atténuation ont été dimensionnés en considérant les teneurs mesurées au droit du piézomètre P26 en mai 2003 (maxima observés sur l'ensemble du site sur la période 2001-2003), rapportées tableau 26, comme les concentrations en éthènes chlorés majorantes à atteindre au droit de la zone source.

Paramètres	P26 (alluvions)
PCE	**82 000** $\mu g/l$
TCE	**153 000** $\mu g/l$
cis 1.2 DCE	46 100 $\mu g/l$
CV	5,5 $\mu g/l$
Chlorures	142 mg/l

TAB. 26 – *Maxima en éthènes chlorés mesurés au droit de la source (P26, mai 2003)*

Les chlorures étant potentiellement générés par la dégradation d'autres composés (les composés organo-chlorés constitutifs de la source sont essentiellement des éthènes, éthanes et méthanes chlorés), *ceci nécessite donc d'évaluer la proportion de chlorures dissous observés dans les panaches spécifiquement issue de la dégradation des éthènes.*

3.2.5.2 Estimation de la proportion de chlorures générée par la déchloration des éthènes chlorés

Pour cela, nous considérons, par simplification :

1. *que les différents solvants chlorés pères sont dégradés dans les mêmes conditions redox et selon les mêmes cinétiques* : d'après [Wiedemeier *et al.*, 1998], la dégradation rapide des

[6] Une masse imposée de 4 tonnes de PCE sur site en 2001 (conformément aux observations), ne permet pas de reproduire les concentrations dissoutes observées en parallèle, car elle est en majeure partie sorbée sur la matière organique des alluvions limoneuses et grossières (voir *infra*).

éthènes et (m)éthanes chlorés se produit selon le même mode, la déchloration réductive, et [Suarez & Rifai, 1999] rapportent dans leur synthèse des vitesses de dégradation des solvants chlorés des temps de demie-vie pour le PCE, le TCE, le tétrachlorure de carbone (CT) et le trichloroéthane (TCA) du même ordre de grandeur (de 1 à 7 jours en laboratoire selon les composés, voir tableau 27).

Composé	$T_{\frac{1}{2}}$ **(gamme de valeurs rapportée)**	
	Terrain	**Laboratoire**
PCE	70 j (9 j à ∞)	7 j (1,7 j à ∞)
TCE	230 j (30 j à ∞)	3,5 j (0,2 j à ∞)
CT	5 j (1,4 à 170 j)	7 j (4 à 30 j)
TCA	24 j (5 j à ∞)	1,4 j (0,3 j à ∞)

TAB. 27 – *Comparaison des temps de demie-vie caractérisant la déchloration réductive des éthènes, éthanes et méthanes chlorés, d'après [Suarez & Rifai, 1999]*

2. *que les différents solvants chlorés pères (PCE, TCE, CT et TCA) se sorbent de manière équivalente, pour un sol à foc donné* : d'après les valeurs de Kow rapportées dans le tableau 28, l'hypothèse paraît acceptable.

Ethènes chlorés	log_{10} **(Kow)**	**Ethanes chlorés**	log_{10} **(Kow)**	**Méthanes chlorés**	log_{10} **(Kow)**
PCE	**2,67**			**TC**	2,83
TCE	**2,38**	**1,1,1 TCA**	2,49	TCM	1,97
CT	1,86	1,1 DCA	1,79	DCM	1,25
TCA	1,4	CA	1,43	CM	0,91

TAB. 28 – *Comparaison des coefficients octanol-eau caractérisant la sorption des éthènes, éthanes et méthanes chlorés*

3. *que la composition du mélange de solvants chlorés déjà dégradé et observable sous forme de chlorures dissous était à l'image de celle de la source actuellement en place.*

Le tableau 29 rapporte des données relatives à la composition de la zone source en chlorures et solvants chlorés divers (les produits de dégradation chloroéthane et chlorométhane n'ont pas été analysés, ce qui biaise un peu les ratios calculés).

On peut voir, d'après ce tableau, que pour les piézomètres les plus pollués situés au droit de la source, la proportion de solvants chlorés constituée d'éthènes varie de 9 à 50 %.

Le piézomètre P26, caractérisé par le niveau de pollution le plus fort et la dégradation la plus faible, est considéré comme le plus représentatif de la source initiale. En ce point, 41 % des solvants chlorés sont constitués d'éthènes (la composition détaillée de P26 figure en Annexe J, tableau 4, page 306).

Dans la mesure où certains produits de dégradation des (m)éthanes ne sont pas pris en compte dans le *ratio* calculé, *on considère, pour le calage du modèle, qu'une proportion de 30% des chlorures dissous présents dans les nappes provient spécifiquement de la dégradation des éthènes chlorés.*

Piézomètre (zone source)	**Solvants chlorés (mg eq Cl/l)**	**% des solvants chlorés sous forme d'éthènes**	**% solvants chlorés sur l'ensemble des chlorures d'origine organique**
P11	42	49 %	9 %
P14	**104**	**19 %**	**21 %**
P20	43	9 %	21 %
P23	< 1	10 %	<1 %
P24	10	99 %	14 %
P26	**89,8**	**41 %**	**40 %**
P30	<1	21 %	1 %
P49	<1	3 %	<1 %

TAB. 29 – *Participation des éthènes chlorés dans le chlorure d'origine organique (moyenne 2001)*

3.2.5.3 Cinétiques de biodégradation

Les cinétiques de biodégradation ont été estimées *a priori* sur la base des données observées (présentées en chapitre 2) et publiées dans la littérature : la déchloration des PCE et TCE semble très rapide, de demie-vie de l'ordre de quelques jours. Les cis 1,2 DCE et CV sont réduits plus lentement que leurs pères puisqu'ils s'accumulent un peu en milieu anaérobie.

Les cinétiques ont ensuite été affinées pour reproduire les distributions de concentrations observées. Il est a été plus difficile de calibrer les cinétiques d'oxydation des cis 1,2 DCE et CV en milieu aérobie dans la mesure où les teneurs en ces produits atteignent quasiment la valeur du seuil de détection au sortir de la zone anaérobie.

Les composés sorbés se dégradent au même rythme que les composés dissous.

3.2.5.4 Facteurs de retard

Les deux fractions de carbone organique solide des alluvions ont été déduites :

pour les alluvions limoneuses, des observations ($foc = 0.017$),

pour les alluvions grossières, de la littérature ($foc = 0.006$).

Les données utilisées sont rapportées en Annexe J, § J.6, page 307).

Ces teneurs sont largement supérieures aux valeurs de foc critique caractéristiques des TCE et PCE pour des formations alluvionnaires (voir § 2.1.3.2, page 19) et sont donc favorables à la sorption des éthènes chlorés sur la matière organique. *On considère que les DCE et CV ne sont pas retardés ni dans les alluvions ni dans la craie et qu'aucun des polluants n'est retardé dans la craie.*

Les facteurs de retard des PCE et TCE ont été estimés *a priori* à partir de ces données de matière organique et des deux relations empiriques présentées § 2.1.3.4, page 21 :
- la relation générale de Kooper,
- les relations de Barberis, spécifiques à la sorption des PCE et TCE.

Le tableau 30, page 184, présente les coefficients de retard estimés par les deux méthodes pour les limons et les alluvions grossières, et les valeurs de Kd associées.

Relation empirique	**foc = 0.017**		**foc = 0.006**	
	R_{PCE} (Kd en dm^3/kg)	R_{TCE} (Kd en dm^3/kg)	R_{PCE} (Kd en dm^3/kg)	R_{TCE} (Kd en dm^3/kg)
Kooper	19 (2,9)	12 (1,8)	7 (1,0)	5 (0,6)
Barberis	43 (6,5)	17 (2,5)	14 (2,0)	5 (0,7)

Teneur en eau = 20 %, masse volumique sèche apparente du solide = 1,6 kg/dm^3.

TAB. 30 – *Estimation de la sorption des PCE et TCE*

Les valeurs de retard obtenues sur la base des relations de Barberis semblent surestimées par rapport aux valeurs publiées pour les PCE et TCE pour de telles foc (voir § 2.1.3.3, page 20). Ces relations, construites sur la base de sols à foc plus faible, sont peut-être peu extrapolables à des valeurs de foc plus fortes. *On utilise, dans le modèle, les coefficients de retard obtenus avec la relation de Kooper.*

3.2.6 Renseignement du carbone organique complémentaire

Le renseignement du carbone organique complémentaire concerne :
- la masse totale en place et l'intensité,
- la répartition de cette masse en deux fractions de carbone de réactivité différente, qui fait intervenir le rapport $\frac{DCO}{DBO}$,
- la relation entre l'oxydation de ce carbone organique substrat et la consommation d'accepteurs d'électrons associée, qui fait intervenir le rapport $\frac{DCO}{COT}$,
- et les paramètres d'atténuation.

Dans ce paragraphe, on utilise le paramètre mesuré COT pour caractériser les fractions CO_b et CO_{db}, dans la mesure où, pour le site de Sermaise :

$$COT = CO_{naturel} + CO_{anthropique} \approx CO_{anthropique} = CO_b + CO_{db}$$

3.2.6.1 Masse de carbone organique exogène labile en place et intensité de la source

D'après la distribution des teneurs en COT observées en aval lointain du site Gerber, il ne semble pas que le panache soit constitué d'une proportion *significative* de carbone organique non dégradable : on observe en effet un abaissement rapide des concentrations dissoutes à la valeur du bruit de fond local. Mais, il est possible qu'une fraction de carbone organique d'origine anthropique présent dans les terres très polluées et comptabilisée pour le terme source soit réfractaire à la lixiviation et à la biodégradation. D'une manière générale, cette fraction est difficilement caractérisable par essais physiques, du fait du temps nécessaire à l'expérimentation, et ne sera pas prise en compte.

Il est donc considéré ici que la totalité du carbone organique mesuré au delà du bruit de fond naturel (voir paragraphe 1.3.5, page 123) est du carbone organique anthropique labile, c'est à dire pouvant être lixivié et dégradé naturellement. Si cette hypothèse simplificatrice s'avère incorrecte, la durée de vie de la source de carbone organique oxydable et la pérennité des conditions de déchloration des éthènes chlorés déduites seront surestimées par rapport à la réalité.

L'intensité de la source a été calibrée pour simuler (dégradation comprise) au droit de la source la teneur maximale de l'ordre de 1 000 mg C/l de COT observée en 2001 sur le site.

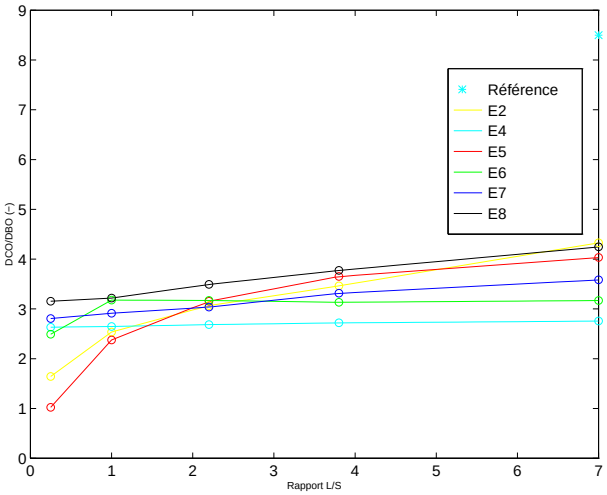
3.2.6.2 Dissociation du carbone organique complémentaire en deux fractions (rapport $\frac{DCO}{DBO}$)

Le rapport $\frac{DCO}{DBO}$ permet de quantifier les proportions de chacune des deux fractions de carbone facilement et difficilement oxydable *en milieu aérobie*, par rapport à la masse totale en place (voir la formulation proposée précédemment pour la dégradation du carbone organique exogène, § 2.4.3, page 79).

Le rapport $\frac{DCO}{DBO}$ a été déduit :
- des mesures de DBO_5 et DCO réalisées sur les lixiviats de l'échantillon moyen obtenu sur les terres du tas (IRH-Environnement, 1994) ;
- des mesures de DBO_5 et DCO réalisées au cours des tests de percolation Géoclean réalisés en 1997 pour l'Agence Seine Normandie sur huit échantillons prélevés dans une zone de terres très polluées, au Nord Ouest des alvéoles.

Ces données sont détaillées § J.2, page 303 de l'annexe J.

La figure 76 récapitule les résultats des essais de percolation. En comparant les sols pollués par rapport au sol de référence non pollué, **on déduit un rapport $\frac{DCO}{DBO}$ de l'ordre de 3 pour le carbone organique exogène**. Il faut souligner que ce rapport est caractéristique de la teneur en carbone organique passée en solution dans les lixiviats, teneur qui est très inférieure en carbone organique observé dans les échantillons [7].



L/S : rapport Liquide/Solide.

FIG. 76 – *Rapport $\frac{DCO}{DBO_5}$ mesuré par Géoclean sur huit percolats de terres très polluées en 1997 (les échantillons E4 et E6 sont les plus pollués)*

[7] Une lixiviation de rapport liquide solide L/S = 20 sur les terres du tas réalisée par l'IRH en 1994 a abouti à la mise en solution de seulement 6,8% du COT présent dans l'échantillon.

3.2.6.3 Consommation en oxygène induite par la dégradation (rapport $\frac{DCO}{COT}$)

Le rapport $\frac{DCO}{COT}$ permet de faire le lien entre la teneur observée en COT dégradable et la consommation en accepteurs d'électrons susceptible d'être engendrée par la dégradation (voir § 2.4.3, page 79).

Plusieurs hypothèses, assez critiquables, sont considérées :
- le même rapport $\frac{DCO}{COT}$ est utilisé pour renseigner les deux fractions représentées CO_b et CO_{db} (alors que chaque fraction devrait être renseignée avec un rapport $\frac{DO}{CO}$ spécifique),
- le rapport $\frac{DCO}{COT}$ est déduit de mesures sur les eaux et non sur le sol-source (il n'y a pas de mesure disponible pour les sols).

Des mesures simultanées de COT et DCO ont été réalisées par Atos-Environnement en 1997 dans les eaux. Le tableau 31 présente ces données. *On en déduit un rapport $\frac{DCO}{COT}$ de l'ordre de 4 pour renseigner le terme source*, imposé constant dans le temps et dans l'espace, comme l'est la composition du flux de (CO_b+CO_{db}) émis par la source.

	DCO (mg O_2/l)	**DBO$_5$** (mg O_2/l)	**COT** (mg C/l)
Piézomètres superficiels sur site			
P25	**30 448**	7 500	**7260**
P26	456	115	47
Piézomètres profonds sur site			
P16	**3 050**	**1 600**	**755**
P18	739	260	257

TAB. 31 – *Teneurs en DCO et COT dans les eaux souterraines (Atos, 1997)*

Cette valeur caractérise le COT dissous observé dans les piézomètres les plus pollués, et caractérise peut-être un terme source déjà en partie dégradé. Pour l'exemple, des rapports $\frac{DCO}{COT}$ calculés pour des solutions théoriques correspondant à des composés susceptibles de constituer le COT sur le site de Sermaise sont présentés en Annexe J, tableau 3, page 305. D'après ce tableau, il semble qu'un rapport $\frac{DCO}{COT}$ de 4 caractérise des polluants complexes plutôt que des produits de fermentation.

3.2.6.4 Cinétiques de biodégradation

Les cinétiques ont été estimées *a priori* à partir des ordres de grandeur publiés dans la littérature pour le carbone organique oxydable : de l'ordre de quelques jours pour l'oxydation aérobie et quelques centaines de jours pour l'oxydation anaérobie (voir § 2.2.8, page 37).

Les cinétiques de dégradation de CO_b et CO_{db} ont ensuite été affinées pour reproduire simultanément les panaches de carbone organique, d'Ae^- et de carbone minéral, tout en restant dans la gamme des cinétiques de dégradation réalistes.

Les produits sorbés se dégradent au même rythme que les composés dissous.

3.2.6.5 Facteurs de retard

Les facteurs de retard du CO sont difficilement estimables *a priori* compte tenu de la méconnaissance de la composition du mélange. Le CO labile est en partie constitué de BTEX, de solvants polaires, voire de produits de fermentation. Les BTEX ont une capacité à se sorber sur la matière organique plus forte que les solvants polaires. Les produits de fermentation ont un K_{ow} plutôt faible (voir les K_{ow} caractéristiques de divers composés organiques, listés dans le tableau 3 de l'annexe J.2, page 305). *Le coefficient de retard caractéristique des BTEX constitue donc ici une valeur de référence majorante.*

Par simplification, les facteurs de retard sont identiques pour les deux fractions de carbone organique représentées. *Le calibrage sur les panaches de CO, Ae^- et carbone minéral aboutit à un facteur de retard de 3 dans les deux formations alluvionnaires*, ce qui est plutôt en cohérence avec le retard maximal attendu : sur la base de la relation de Kooper, des données de foc et d'hydrophobicité des benzène et toluène (qui sont les deux composés les plus souvent retrouvés dans le COT dissous), on obtient des coefficients de retard respectivement de 3 et de 7 pour les alluvions grossières et pour les limons.

3.2.7 Renseignement a priori du composé CO_2

Le composé CO_2, représentant le carbone minéral dissous d'origine organique, est produit conjointement à la dégradation du CO, selon les cinétiques propres à chacunes des deux fractions pour les deux milieux aérobie/μaérobie et anaérobie.

CO_2 n'est pas retardé.

Les hydrogénocarbonates représentent l'essentiel du carbone minéral total dissous (CMTD) dans les eaux de surface ou souterraines. Or, lors du suivi des paramètres de l'atténuation naturelle réalisé en 2001, seuls les pH, température et anhydride carbonique ont été mesurés sur les eaux souterraines. La détermination complète de la minéralisation carbonatée a été réalisée, une fois, sur quatre piézomètres au droit de la source lors d'une contre-analyse.

Le panache simulé a été calibré, au droit de la source, à partir d'un ordre de grandeur de la teneur en carbone minéral dissous d'origine organique [8] déduit des quatre déterminations complètes de la minéralisation carbonatée effectuées lors de la contre-analyse, selon le mode de résolution détaillé par [Olive, 1996].

En revanche, bien que ne représentant qu'une partie du carbone minéral dissous d'origine organique, ce sont les mesures d'anhydride carbonique qui seront systématiquement présentées avec les panaches simulés car, du fait du nombre de points investigués, elles permettent d'avoir une vision plus globale des panaches.

3.2.8 Renseignement a priori du composé Ae^-

Le composé Ae^- est consommé conjointement à la dégradation du carbone organique oxydable, selon les cinétiques de dégradation apparentes des CO_b et CO_{db} imposées pour le milieu

[8] Le CMTD d'une eau de surface en pays calcaire (en équilibre avec le CO_2 atmosphérique et la calcite) provient par moitié de la dissolution du CO_2 et pour l'autre moitié de la calcite. Pour une eau souterraine en pays calcaire, la minéralisation carbonatée dépend de la pression de CO_2 du sol.

aérobie/μaérobie. Il a un comportement conservatif en l'absence de CO oxydable en milieu aérobie/μaérobie.

Ae^- n'est pas retardé.

La teneur Ae^- utilisée pour initialiser le calcul (avant le début de la contamination) et les apports souterrains et superficiels en eau propre est équivalente à 8 mg/l d'O_2 et 25 mg/l de NO_3^-.

3.2.9 Points sensibles concernant le calage

Les principales hypothèses de travail qui ont conditionné la modélisation du transport polluant concernent :
- la prise en compte de l'anomalie pH observée sur le site,
- la géométrie de la source,
- le rôle de la chute d'eau du moulin dans l'aération du panache,
- la biodégradation au sein du volume de sol-source,
- la prise en compte de la déstabilisation de la source et des panaches, et la délimitation du panache observé dans la nappe des alluvions.

3.2.9.1 Question de la prise en compte de l'anomalie de pH

En 2001, on observe dans les eaux, à l'extrême Nord-Est du site, simultanément une anomalie de pH, la présence de nitrates et les teneurs en solvants chlorés les plus fortes du site. La présence de nitrates peut être due :

1. à un apport important d'oxydants en provenance de la rivière qui surpasse la consommation engendrée par l'oxydation du carbone organique,
2. et/ou à un effet de toxicité du pH sur les populations microbiennes.

Dans la mesure où les mêmes maxima en solvants chlorés sont observés dans cette zone en 1997 et en 2003, avec un pH normal, nous interprétons ici la présence de nitrates comme la conséquence d'une forte alimentation en provenance de l'Orge et nous considérons que l'anomalie de pH a eu peu d'effet sur l'activité de la microfaune.

L'anomalie de pH observée au Nord-Est du site n'a donc pas été prise en compte [9] *dans la modélisation du transport polluant.*

3.2.9.2 Rôle de la chute d'eau du moulin sur la distribution des nitrates au droit des berges de l'Orge

La distribution en Ae^- le long de la berge du bras Nord de l'Orge et au droit de la chute d'eau du moulin a un fort impact sur les résultats simulés, puisque ces nitrates inhibent la déchloration des éthènes chlorés au droit de la source adjacente et engendrent ainsi les concentrations en éthènes chlorés les plus fortes du site.
La teneur en Ae^- est gouvernée par l'équilibre entre :
- l'apport d'eau riche en Ae^- par l'Orge et les coteaux crayeux,

[9] Il aurait été possible d'interdire la dégradation pour le bloc de sol concerné.

– la consommation par dégradation le long de la berge, gouvernée par la teneur en CO complémentaire de la zone et les cinétiques de dégradation.

La teneur en CO de la zone est imposée par la source, la cinétique de dégradation est contrainte sur l'ensemble des panaches de CO, de $Ae-$ et de carbone minéral. *La bonne reproduction de la distribution en nitrates le long de l'Orge a été permise par l'adaptation du niveau d'aération des formations alluviales au droit de la chute d'eau du moulin* par l'intermédiaire du coefficient de colmatage des berges du bras Nord de l'Orge.

3.2.9.3 Géométrie des deux composantes de la source

On a choisi, comme hypothèse de travail, d'imposer la source de polluants active dès 1974 jusqu'à l'actuel à l'image de la zone source observée en 2001.

Les contours des deux volumes sources d'éthènes chlorés et de CO complémentaire imposés dans le modèle ont un impact fondamental sur les résultats du modèle puisque c'est la superposition des deux panaches d'Ae^- (corrélé au CO) et des éthènes chlorés, qui gouverne les maxima de concentrations observés en éthènes chlorés.

Si l'on part du principe que ce sont des solvants usagés qui ont été enfouis, les solvants chlorés et le CO complémentaire étaient initialement contenus dans la même enveloppe géométrique. Il est difficile de prédire, au bout de trente années de lixiviation, la position des deux enveloppes respectives au CO et aux éthènes. On a initialement considéré que les deux contours demeuraient identiques en 2001 pour les raisons suivantes :

– sur la zone source principale reconnue, l'observation de CO complémentaire au droit des points chargés en solvants est quasiment systématique, ce qui inciterait à penser que les enveloppes initiales de CO et de solvants sont encore peu dissociées et que la dissolution / dégradation de la source est peu différentielle.
– D'après les premiers calculs réalisés, il semblerait que le réservoir d'éthènes chlorés s'épuise plus rapidement que celui de CO : l'hypothèse de deux contours identiques est donc plutôt sécuritaire.

Il s'est ensuite avéré, lors du calage, que les panaches de carbone organique et carbone minéral n'étaient pas reproductibles, quels que soient les paramètres d'atténuation considérés, à partir du volume source de CO initialement imposé : l'enveloppe de CO a donc été diminuée (par rapport à l'enveloppe spécifique aux éthènes chlorés) d'une bande de 40 mètres de large à l'Est du site, pour permettre de reproduire la diminution brutale du CO au droit de la confluence des deux bras de l'Orge. Il est concevable qu'au bout de 30 années de lessivage et d'oxydation dans cette zone particulière du site (la chute du moulin), la source de CO soit épuisée plus rapidement que celle des solvants chlorés.

3.2.9.4 Biodégradation au sein du bloc sol-source

Il n'a pas été imposé de dégradation des polluants au sein même de l'enveloppe du volume source, ce qui aurait néanmoins été possible avec le modèle.

La dégradation dans l'enveloppe source localisée dans les alluvions fines / remblais a initialement été permise. Cette solution impliquait, compte tenu de la différence de perméabilité et

de sorption entre alluvions fines et grossières, et quelles que soient les cinétiques de dégradation choisies pour les polluants :
- l'apparition de fortes teneurs en produits de dégradation, directement transmises aux alluvions grossières,
- l'augmentation en parallèle du terme source imposé pour finalement reproduire la distribution des concentrations en produits pères observées dans les alluvions grossières.

La solution s'est avérée incompatible avec la bonne représentation simultanée des panaches de produits pères et des panaches de produits de dégradation. *Il a donc finalement été décidé d'interdire toute dégradation dans l'enveloppe du terme source*, ce qui n'est pas incohérent avec l'état de la source - sol : des polluants sous forme pâteuse très concentrée et des produits enfermés dans des fûts, sans doute peu favorables au développement de la vie bactérienne.

Cette hypothèse aboutit, si elle s'avère incorrecte,
- à une surestimation de la dégradation dans les alluvions grossières,
- à une sous-estimation de la dégradation dans les alluvions fines,
- et surtout à un alourdissement inutile des calculs de transport (les pas de temps de calcul étant dimensionnés sur les cinétiques de dégradation les plus rapides).

3.2.9.5 Prise en compte de la déstabilisation de la source dans le calage du modèle

Les simulations du transport sont réalisées selon un régime permanent renseigné sur la base de l'état du site (terme source et environnement redox) observé en 2001. Parallèlement, on dispose, pour apprécier les panaches simulés, de données de qualité d'eau mesurées trimestriellement sur la période 2001 à 2003.

Comme cela a été expliqué précédemment, le suivi a débuté conjointement aux travaux de reconnaissance de la source et *le suivi 2001-03 semble, d'une manière générale, caractérisé par le passage d'un pic de concentrations probablement engendré par les travaux de reconnaissance.* La migration du pic

dans la nappe de la craie est relativement nette (voir la figure 31, page 128) : on observe de 2001 à 2003, pour tous les produits de déchloration des éthènes, une diminution significative des concentrations au droit de la source, et leur apparition en aval.

dans la nappe des alluvions est beaucoup plus floue : ainsi, les teneurs en polluants demeurent inchangées au droit de la source et on observe l'apparition de la pollution à 200 mètres de la source (en P64) en mars 2002 pour le CV et le DCE et en août 2002 pour le TCE (le piézomètre aux alluvions le plus lointain n'est pas pris en compte dans l'analyse du comportement du panache des alluvions car il est jugé anormal, cf § 3.2.9.6, page 190).

En conclusion, dans ce contexte de source déstabilisée,
- les panaches observables en 2001 en aval dans la craie et les alluvions reflèteraient plutôt l'état du site avant travaux,
- et les panaches observables en 2003 reflèteraient l'ordre de grandeur des teneurs en polluants associé à l'état de la source en 2001.

Dans la mesure où c'est l'état de la source et l'environnement redox observés en 2001 qui ont été utilisés pour renseigner le modèle, l'état de contamination caractéristique d'un régime permanent serait à l'image de l'état 2001 pour la source et postérieur (2003 ?) pour l'aval : *on rapportera donc systématiquement, sur les figures de présentation des résultats de simulation, la moyenne des valeurs observées en 2001 et la moyenne des teneurs 2003 si celle-ci s'avère significativement différente de la teneur moyenne 2001.*

3.2.9.6 Délimitation du panache dans la nappe des alluvions en aval du site

L'emprise des panaches dans les alluvions est cernée par trois piézomètres à l'aval du site, dans l'axe des panaches : deux piézomètres à l'aval proche (200 mètres) et un piézomètre plus lointain, localisé à 600 mètres de la source (P50). Le comportement de ce dernier piézomètre étant jugé anormal, pour les raisons détaillées ci-dessous, celui-ci n'est pas pris en compte dans le cadre de ce travail.

Les observations effectuées sur le doublon alluvions / craie (P50/P60) en août 2002 sont rapportées tableau 32.

Composé	P50 (alluvions)	P60 (craie)
1.1.2 trichlorotrifluoroéthane	4,4	3,8
1.1 dichloroéthane	23,9	38,0
cis 1.2 dichloroéthylène	**135,0**	**<1**
chloroforme	90,0	31,2
1.1.1 trichloroéthane	3,1	4,0
tétrachlorure de carbone	134,0	134,0
trichloroéthylène	93,0	94,0
tétrachloroéthylène	49,0	71,0
chlorure de vinyle	**20,3**	**<5**

Seules les teneurs en OHV supérieures aux seuils de détection sont rapportées ici.

Tab. 32 – *Teneurs en solvants chlorés en aval lointain, au droit du doublon alluvions/craie P50/P60 (22-23/08/2002)*

D'après la piézométrie, les aquifères sont censés être dissociés au droit de P50/P60, puisque une différence de charge de 40 cm est observée en janvier 2002 au niveau du doublon. Or,

- d'une part les compositions en solvants chlorés observées au droit des deux piézomètres sont comparables, aux produits de dégradation cis 1,2 DCE et CV près,
- d'autre part l'évolution temporelle de la composition du piézomètre à la craie P60 est cohérente avec le passage du pic de contamination qui semble faire suite à la perturbation de la source (voir la figure 31, page 128).

La similarité des compositions chimiques des deux piézomètres semble donc indiquer un temps de transfert des polluants identique pour la craie et pour les alluvions : ceci n'est pas compatible avec les caractéristiques hydrodispersives reconnues pour les alluvions lors des investigations de terrain.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être avancées :

1. le piézomètre aux alluvions P50 n'est pas représentatif de la formation alluviale ou des

transferts hydriques importants existent, dans cette zone, entre la nappe des alluvions et la nappe de la craie,

2. la perméabilité retenue pour les alluvions grossières est sous-estimée,
3. la similarité des compositions est une coïncidence et la contamination du piézomètre P50 n'a pas été engendrée par les travaux de reconnaissance réalisés en 2000/01.

Compte tenu du temps de transfert très rapide caractérisant les chenaux fracturés de la craie, peu concevable pour des alluvions, on retient la première hypothèse en dépit de la forte captivité observée au droit du doublon en janvier 2002.

Il s'ensuit alors que le panache des alluvions n'est pas délimité à l'aval. Les observations mesurées au niveau du piézomètre dont le comportement est jugé anormal sont rapportées sur les figures illustrant les données observées et simulées, pour information, mais ne sont pas intégrées à l'interprétation des résultats.

3.3 Conclusion

Une grande partie des connaissances acquises sur le fonctionnement du site de Sermaise au cours des vingt dernières années ont été intégrées dans le modèle.

Les données hydrogéologiques constituent une base assez solide pour la modélisation de l'écoulement. Il manque néanmoins des informations précises sur les apports hydriques en provenance des coteaux. Les paramètres de transport réactif sont parfois renseignés sur la base d'informations (chimie ou extension géométrique) plutôt ténues et demanderaient à être mieux connus. La source de pollution est représentée dans sa globalité, mais de manière très simplifiée. Seuls les éthènes chlorés sont représentés individuellement, mais le rôle des autres solvants chlorés et du carbone organique complémentaire est pris en compte dans la modélisation.

De fortes hypothèses pèsent sur la modélisation du transport réactif :
- la simulation du transport réactif est réalisée sur la base d'un régime hydraulique et d'une source permanents et l'évolution passée de l'émission de la source n'est pas modélisée,
- on considère que tous les chlorures dissous observés sur le site proviennent de la dégradation de solvants chlorés,
- l'estimation de la proportion de la source de solvants chlorés constituée d'éthènes chlorés (à 30%) repose sur la composition d'un seul piézomètre, jugé suffisamment représentatif de la source.

Les points sensibles du calage de l'atténuation naturelle ont été soulevés :
- la communication entre les aquifères des alluvions et de la craie est supposée quasiment complète au droit du site Gerber, les relations nappes - rivière sont essentiellement calibrées pour la bonne reproduction des panaches de chlorures,
- les sources en solvants chlorés et CO complémentaire ont quasiment la même enveloppe géométrique, la biodégradation est nulle au sein du bloc de sol-source, l'effet du pH sur la dégradation n'est pas considéré et l'effet d'aération associé à la chute d'eau du moulin participe à la bonne reproduction de la teneur en nitrates au droit de l'Orge.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus sur cette base.

Chapitre 4

Résultats du modèle numérique et perspectives

Sommaire

4.1 Discrétisation spatiale et temporelle 195
4.2 Calage hydrodispersif 195
4.2.1 Piézométrie 195
4.2.2 Reproduction des panaches de chlorures observés en 2001 196
4.2.3 Bilan hydrique 200
4.3 Reproduction de la contamination dissoute observée en 2001/03 200
4.3.1 Carbone organique, carbone minéral et environnement réduit . . . 200
4.3.2 PCE, TCE et produits de dégradation 205
4.3.3 Installation de la pollution 212
4.3.4 Sensibilité du modèle aux relations nappe-rivière 216
4.3.5 Bilan massique sur la simulation 1974-2001 218
4.4 Scénarios prédictifs 218
4.4.1 Rôle prédominant de la sorption 218
4.4.2 Déduction de la durée de vie de la source et de la pérennité des conditions de dégradation 219
4.4.3 Tarissement de la source de chlorés en milieu anaérobie 221
4.4.4 Conséquence d'une augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines 222
4.4.5 Conséquence d'un tarissement anticipé de la composante carbone organique naturellement oxydable de la source 224
4.4.6 Conséquences d'un détournement du bras Nord de l'Orge 225
4.5 Apports du cas d'application 227
4.5.1 Opérationnalité du modèle simplifié proposé 227
4.5.2 Importance de la représentation des produits de déchloration . . . 228
4.5.3 Importance de la zonation redox dynamique 228
4.5.4 Devenir possible de la contamination du site Gerber 229
4.6 Limites de la démarche propres à la connaissance du site . . . 230
4.6.1 Représentativité sur le long terme de l'état 2001/03 observé 230
4.6.2 Appréciation de la biodégradation 231
4.6.3 Rôle de réactions de ré-oxydation secondaires 233
4.7 Conclusion sur la crédibilité du modèle 233

Sur la base du modèle de transport réactif simplifié et des hypothèses comportementales spécifiques au site Gerber détaillés aux deux chapitres précédents, nous présentons ici deux types de résultats :

- *dans un premier temps, les résultats associés au calage hydrodispersif du modèle, c'est à dire la modélisation des panaches de composé traceur (chlorures) observés dans les nappes de la craie et des alluvions sur la période 1974-2001 et la comparaison des concentrations simulées/observées. Cette simulation a eu pour objet de s'assurer que les mécanismes de dilution, dispersion et relations nappe-rivière propres au site étaient reproduits de façon satisfaisante (condition indispensable à une simulation correcte de la sorption et de la dégradation) ;*
- *dans un second temps, les résultats de la simulation de la contamination en polluants organiques (éthènes chlorés et carbone organique naturellement oxydable) sur la même période 1974-2001 et la comparaison des panaches dissous obtenus avec l'état du site pollué observé en 2001/03* [1]*. Cette simulation multi-polluant est réalisée sur la base du jeu de paramètres hydrodispersifs défini précedemment, intègre les phénomènes de sorption et de dégradation, et permet de quantifier l'atténuation naturelle des composés organiques sur le site Gerber et en aval.*

L'interprétation des travaux de modélisation conduit à :

- *une quantification de la biodégradation,*
- *une évaluation de l'état de stabilité des panaches de la craie et des alluvions,*
- *et une appréciation de la pérennité des conditions de dégradation actuellement observées,*

comparativement aux informations déjà déduites de l'exploitation stricte des données disponibles (chapitre 2).

A partir de la simulation de référence 1974-2001, du jeu de paramètres de l'atténuation inchangés et sur la base des connaissances actuelles de la masse source, quatre scénarios ont été simulés :

- *l'épuisement de la source en éthènes chlorés dans le cadre du maintien des conditions anaérobies actuellement observées,*
- *l'épuisement de la source en éthènes chlorés en conditions aérobies,*
- *l'augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines, pour étudier l'influence de l'augmentation régulière de la teneur en nitrates des eaux souterraines à laquelle nous assistons depuis 40 ans,*
- *le détournement du bras Nord de l'Orge vers son ancien lit (le bras Sud).*

Nous concluons sur une synthèse des apports de la modélisation en termes de :

- *possibilités opérationnelles du modèle développé,*
- *connaissance globale du comportement du site de Sermaise et d'orientation de la gestion du site (investigations complémentaires, gestion du risque),*

et une description des limites de la démarche dans l'état actuel de la connaissance du site pollué (le modèle développé sera en particulier comparé aux travaux de modélisation réalisés par Sogreah en 2001/02 dans le cadre de l'EDR réalisée sur le site, auxquels nous avons participé).

[1] On entend par 2001/03 l'état moyen observé sur la période d'observation 2001 à 2003 (ce choix est expliqué infra).

4.1 Discrétisation spatiale et temporelle

DEDALE-3D prend en compte directement les données du modèle conceptuel décrit précédemment, de façon indépendante du maillage qui sera utilisé par la suite : les formations géologiques sont renseignées au moyen de solides, et un maillage est juxtaposé automatiquement au volume global pour générer le modèle numérique.

Les deux modèles présentés § 3.1.1.1, page 172, sont discrétisés de la manière suivante :
- modèle de grande extension (modèle Sogreah) : 160 000 mailles dont la taille varie de [10 m × 10 m × 1 m] au droit de la source à [40 m × 17 m × 5 m] selon les axes Ox, Oy et Oz ;
- modèle local propre au transport réactif : 93 000 mailles de tailles variant de [10 m × 10 m × 1 m] à [25 m × 17 m × 4 m].

La vitesse des réactions de dégradation a nécessité, pour que la convergence numérique soit assurée, des pas de temps de l'ordre de la demi-journée pour les calculs de transport réactif.

4.2 Calage hydrodispersif

Le calage hydrodispersif du modèle a consisté à travailler simultanément sur la bonne reproduction
- des piézométries observées,
- et de la migration dans les nappes d'un composé traceur (pour le site Gerber, les chlorures) sur la période 1974-2001,

de façon indépendante et préalable aux simulations en mode multi-polluant propres à la quantification de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés. Lors de cette simulation, la sorption et la dégradation ne sont donc pas simulés. Les paramètres hydrodynamiques reconnus sur le terrain sont quasiment fixés *a priori* [2]. En revanche, les paramètres incertains (tels que le colmatage des berges de l'Orge qui gouverne les échanges nappe-rivière, la perméabilité de l'aquitard et les dispersivités longitudinales et transversales) ont été calibrés pour reproduire le plus correctement possible la configuration des piézomètries et des panaches de chlorures observée. Cette étape permet de s'assurer que la quantification des phénomènes de sorption et de dégradation modélisés par la suite n'est pas biaisée par une représentation erronée des écoulements.

4.2.1 Piézométrie

La piézométrie a été calée sur l'état piézométrique de référence du 25 janvier 2002 (voir figure 25, page 116). Cet état, intermédiaire entre hautes et basses eaux, a été jugé comme le plus représentatif pour une simulation en régime permanent. Nous représentons ci-dessous *les piézométries simulées en régime permanent* :
- pour la nappe des alluvions, figure 77, page 197,
- pour la nappe de la craie, figure 78, page 197.

D'après ces figures, on peut voir que la piézométrie du site est globalement reproduite et traduit les principaux aspects de son fonctionnement hydraulique :

[2] L'ordre de grandeur observé est respecté.

- la forte influence des bras Nord et Sud de l'Orge qui assurent l'alimentation ou le drainage des aquifères,
- les échanges nappe/rivière,
- la captivité de la nappe de la craie à l'aval du site.

On note néanmoins que les abaissements de la piézométrie dans les alluvions en aval proche du site et dans la craie au Sud-Ouest du site ne sont pas reproduits :

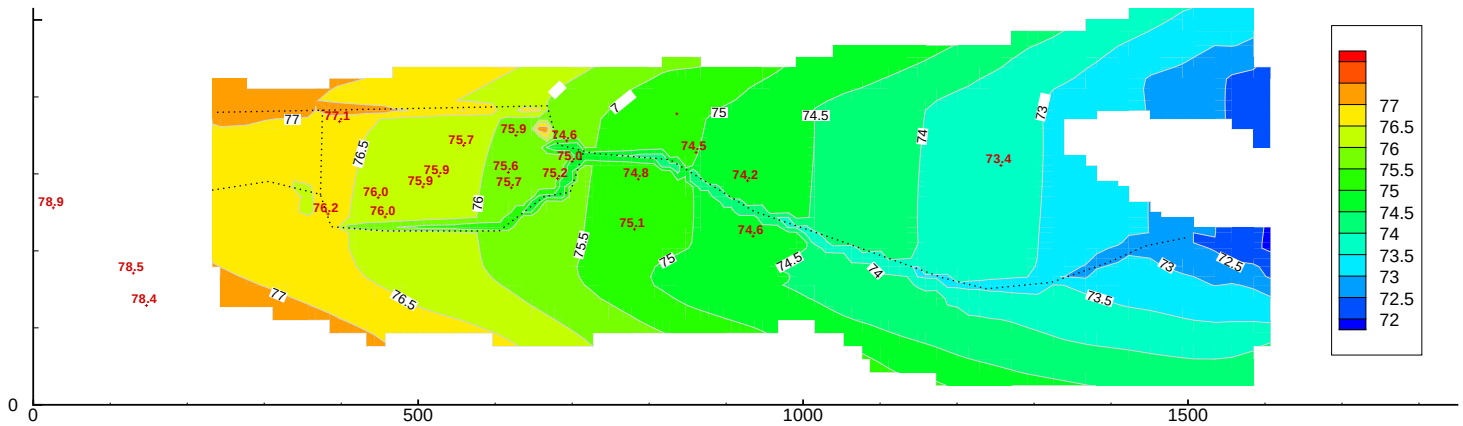
- le drainage de l'Orge a en effet été permis *dans la limite* de la bonne reproduction de la migration des panaches de chlorures dans le milieu souterrain,
- la représentation du comportement particulier de la craie au Sud-Est du site, au droit de l'Orge, nécessiterait des hypothèses assez incertaines sur l'hydrogéologie de la zone, car celle-ci n'a pas fait l'objet d'investigations. Il a été choisi de ne pas différencier l'hydrogéologie de cette zone de celle du reste de la vallée.

4.2.2 Reproduction des panaches de chlorures observés en 2001

Dans le cadre du calage hydrodispersif du modèle, on essaie de reproduire le comportement de traceurs observables sur le terrain : *les chlorures constituent le seul composé traceur suffisamment renseigné pour permettre le calage des panaches.*

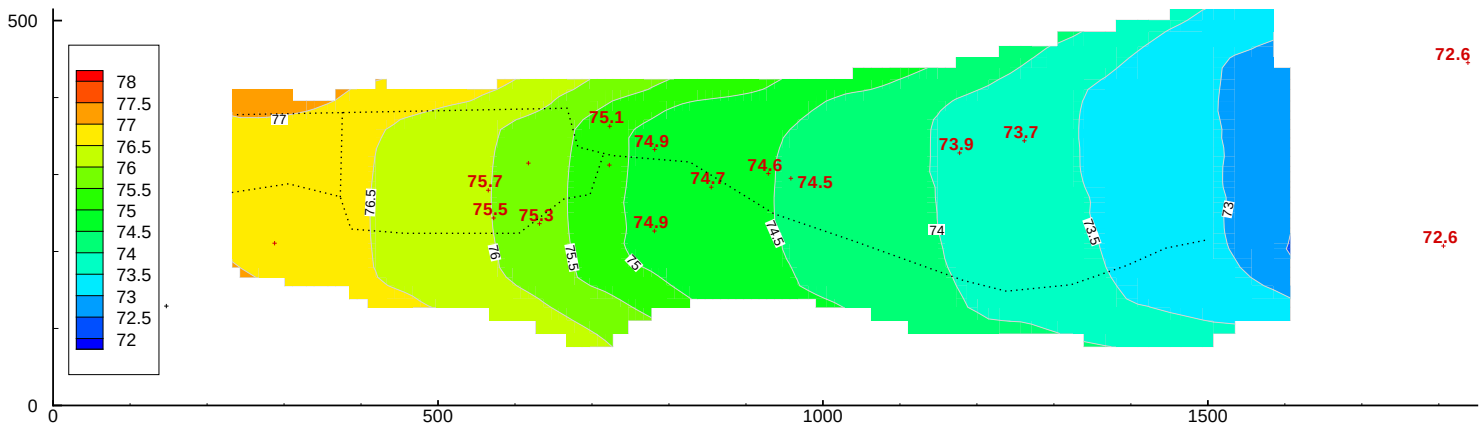
La source de chlorures modélisée correspond à l'enveloppe définie pour la source d'éthènes chlorés, en cohérence avec l'hypothèse selon laquelle la grande majorité des chlorures dissous observés provient de la dégradation des solvants chlorés dans le panache anaérobie centré sur la source. L'extension géométrique de cette source de chlorures est sans doute sous-estimée et décalée vers l'amont par rapport à la zone de production de chlorures réelle, mais l'approximation paraît acceptable.

Dans la mesure où le calcul du transport est effectué en régime d'écoulement permanent, la dispersion transversale des panaches, générée par le changement d'orientation transitoire des écoulements, n'est pas représentée. De plus, de par les caractéristiques homogènes du terme source imposé, les isovaleurs simulées ne peuvent pas traduire toutes les hétérogénéités existant sur le site et sont à considérer avec prudence.



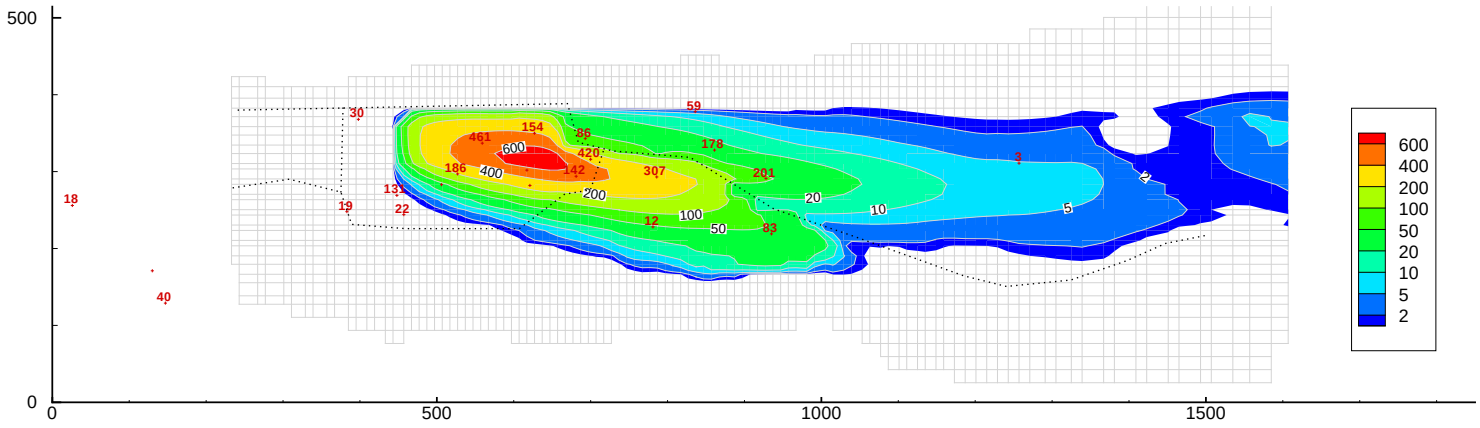
Les valeurs juxtaposées aux iso-concentrations correspondent aux niveaux observés de la nappe des alluvions en janvier 2002.

FIG. 77 – *Piézométrie simulée de la nappe des alluvions (état de moyennes eaux, janvier 2002)*



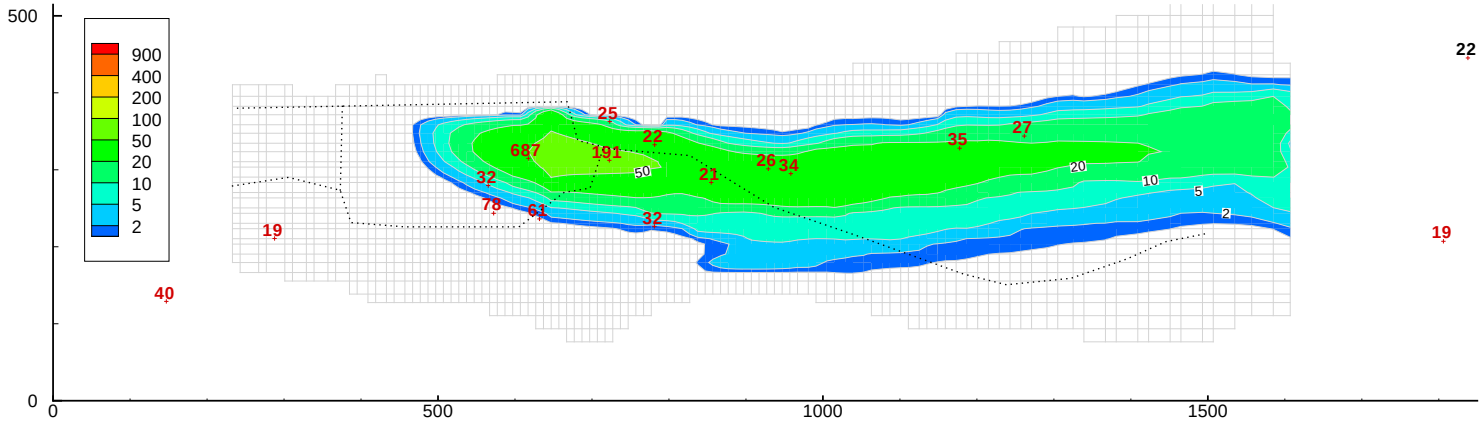
Les valeurs juxtaposées aux iso-concentrations correspondent aux niveaux observés de la nappe de la craie en janvier 2002.

FIG. 78 – *Piézométrie simulée de la nappe de la craie (état de moyennes eaux, janvier 2002)*



Valeurs juxtaposées : teneurs moyennes en chlorures (bruit de fond compris) observées dans la nappe des alluvions en 2001 (mg/l).

FIG. 79 – *Panache de chlorures exogènes simulé dans la nappe des alluvions, état 2001 (mg/l)*



Valeurs juxtaposées : teneurs moyennes en chlorures (bruit de fond compris) observées dans la nappe de la craie en 2001 (mg/l).

FIG. 80 – *Panache de chlorures exogènes simulé dans la nappe de la craie, état 2001 (mg/l)*

Nous représentons ci-dessous *les panaches en chlorures simulés, pour l'état 2001* :
- pour la nappe des alluvions, figure 79, page 198,
- pour la nappe de la craie, figure 80, page 198.

Chlorures dans la nappe des alluvions :

Le panache de chlorures est centré sur les zones de fortes concentrations et les maxima sont correctement simulés. *Les teneurs en chlorures observées en aval lointain dans les alluvions proviennent de la craie.*

Il a été difficile de reproduire l'extension longitudinale du panache en aval à partir :
- de la valeur de perméabilité imposée a priori pour les alluvions grossières (K = 1,0 .10^{-4} à 2,0 .10^{-4} m/s)
- et des deux autres principaux facteurs constitués par les apports en provenance des coteaux et les relations alluvions-craie, qui sont imposés par ailleurs pour la bonne reproduction de la piézométrie, du transfert des polluants des alluvions vers la craie et de la dilution dans la craie.

Le panache simulé est dans ce cas trop court (et la sous-estimation de l'extension de la zone source imposée ne suffit pas à expliquer l'écart). *La perméabilité des alluvions grossières a donc été augmentée* à 5,0 .10^{-4} m/s (on sort de la gamme de perméabilités reconnues sur le terrain, ce qui a une forte implication sur la durée de vie de la source, expliquée *infra*) et l'effet drainant de l'Orge a été limité.

Par ailleurs, la zone Ouest du site (source et polluants dissous), considérée comme peu polluée, n'a fait pas partie de l'emprise de la zone source reconnue en 2001. Elle n'a pas été représentée dans le modèle et les teneurs en chlorures propres à cette zone Ouest ne sont pas correctement reproduites. En conséquence, et d'une manière générale, pour la suite de la présentation des résultats, les panaches simulés seront peu commentés pour la partie Ouest du site.

Chlorures dans la nappe de la craie :

Les teneurs en chlorures observées dans la craie sont en forte diminution sur le site entre 2001 et 2003. *Les maxima en chlorures observés en 2001 ne sont pas simulés*, ce qui peut être :

1. la conséquence d'une mauvaise représentation des relations alluvions-craie sur le site,
2. l'indication d'une représentation incomplète de la source,
3. l'indication d'un comportement anormal du site suite aux investigations de 2000 et 2001.

Il a été tenté de reproduire ces maxima, mais leur représentation n'était pas compatible avec celle de la captivité de la craie et de la forte dilution des panaches à l'aval du site. Ceci plaide plutôt en faveur de l'hypothèse de comportement anormal.

Les teneurs en chlorures au Sud-Est du site ne sont également pas simulées, ce qui est probablement une conséquence de la mauvaise représentation de l'abaissement du niveau piézométrique de la nappe de la craie dans cette zone, au niveau de l'Orge (voir § 4.2.1, page 195).

Dans la mesure où les termes source en éthènes chlorés et en carbone organique complémentaire sont à peu près similaires, *les écarts entre les panaches simulés pour les chlorures et les*

observations se reportent sur les autres composés transportés. En conséquence, ne seront pas reproduits :

pour la nappe des alluvions, les panaches observés dans la partie Ouest du site,

pour la nappe de la craie, les maxima caractéristiques de l'état observé en 2001 sur le site et les polluants observés, de manière générale, au Sud-Est du site.

4.2.3 Bilan hydrique

Dans le cadre de ce calage sur les panaches de chlorures observés dans les nappes des alluvions et de la craie, on obtient le bilan hydrique suivant (tableau 33) :

Flux en m^3/j			
Entrées		Sorties	
Rivière (Orge, bras Nord)	76	Rivière (Orge, bras Sud)	31
Eau météorique	94	Alluvions (Est)	172
Alluvions (Ouest)	2	Craie (Est)	645
Coteaux crayeux Nord et Sud	597		
Craie (Ouest)	50		

TAB. 33 – *Bilan hydrique de la simulation en régime permanent*

On peut voir que l'écoulement souterrain se fait préférentiellement dans la craie fracturée et que l'Orge alimente plus les nappes qu'elle ne les draine.

Dans le cadre de ce calage hydrodispersif, le devenir du traceur injecté au droit de la source se décompose à l'échelle de l'emprise du modèle, en 2001, de la manière suivante :
- 49 % des chlorures traceurs injectés passent par la rivière, essentiellement au niveau de l'Orge Sud et en aval proche du site,
- 34 % sortent par les nappes au niveau de la limite aval du modèle,
- 17 % des chlorures sont stockés dans l'emprise du domaine modélisé.

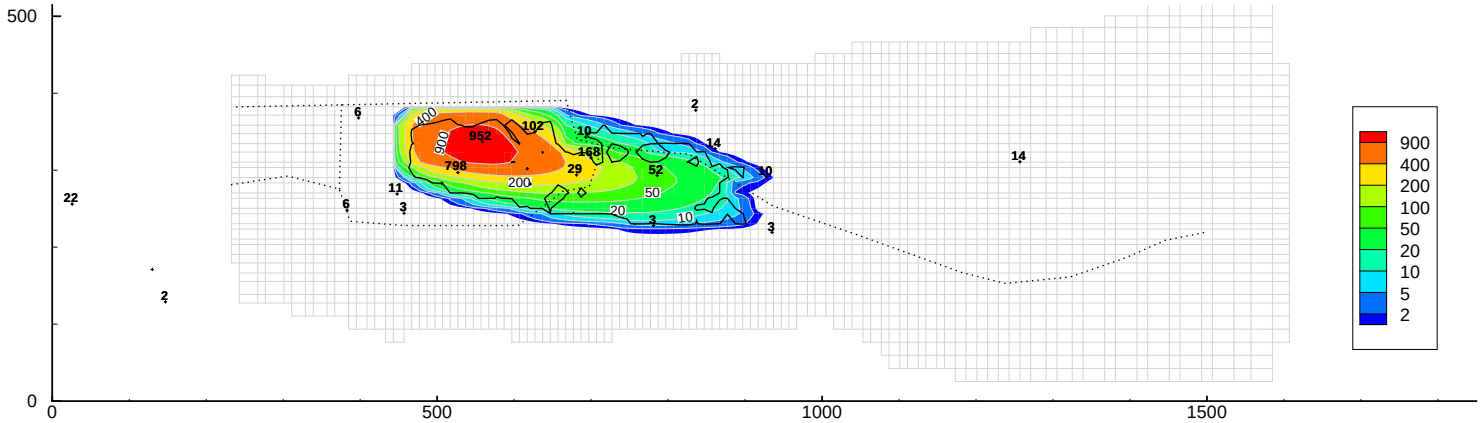
4.3 Reproduction de la contamination dissoute observée en 2001/03

4.3.1 Carbone organique, carbone minéral et environnement réduit

Nous représentons ci-dessous *les teneurs simulées respectivement dans la nappe des alluvions et dans la nappe de la craie, pour l'état 2001/03* [3] :
- en carbone organique, figure 81, page 201 et figure 84, page 202,
- en carbone minéral issu de la dégradation (par oxydation aérobie et anaérobie) du carbone organique, figure 82, page 201 et figure 85, page 203,
- et en Ae^-, figure 83, page 202 et figure 86, page 203.

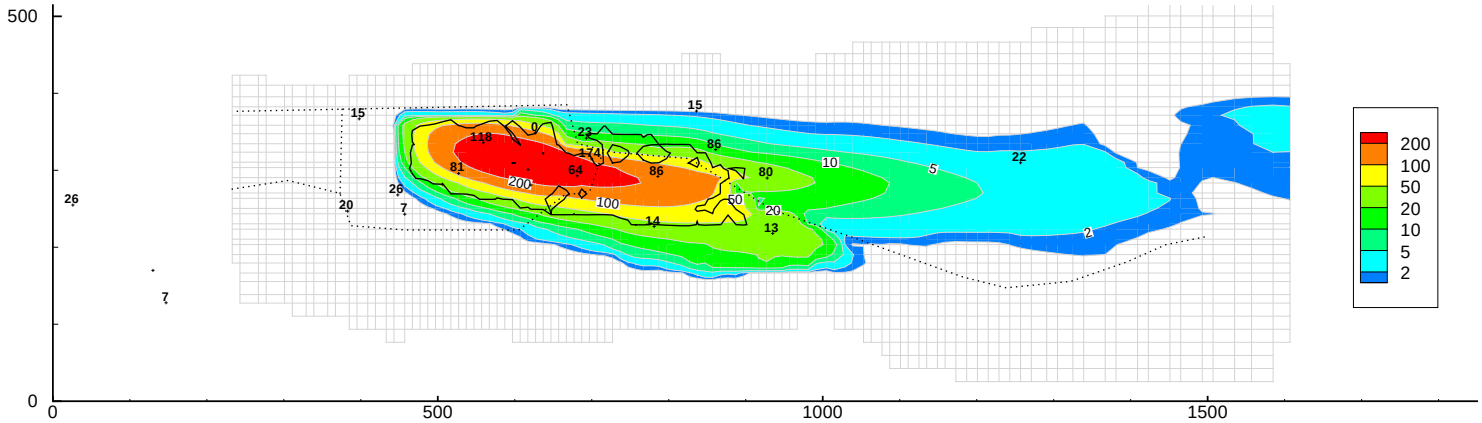
Sur chacune des figures, la limite entre les deux zones redox aérobie/μaérobie et anaérobie a été reportée, sous la forme d'un contour noir en trait continu, et le tracé de l'Orge en trait pointillé.

[3] Comme cela a été expliqué § 3.2.9.5, page 190, du fait de l'instabilité des panaches observée sur la période 2001-2003, on rapporte systématiquement, sur les figures de présentation des résultats de simulation, la moyenne des valeurs observées en 2001 et la moyenne des teneurs 2003 si celle-ci s'avère significativement différente de la teneur moyenne 2001.



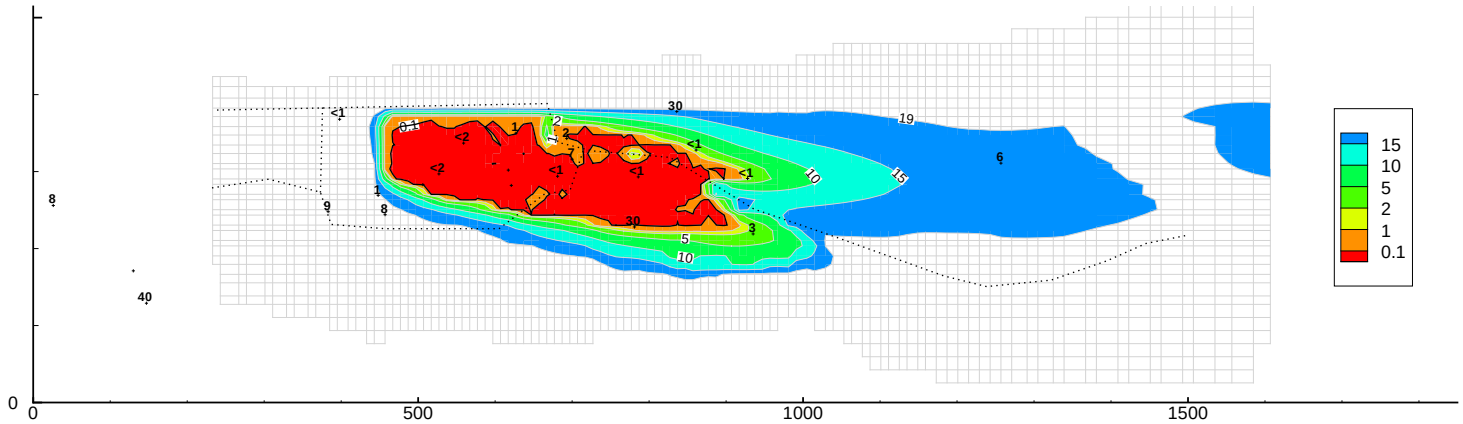
Valeurs juxtaposées : teneurs en COT moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 (mg C/l).

FIG. 81 – *Panache de carbone organique (CO_b + CO_{db}) simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg C/l)*



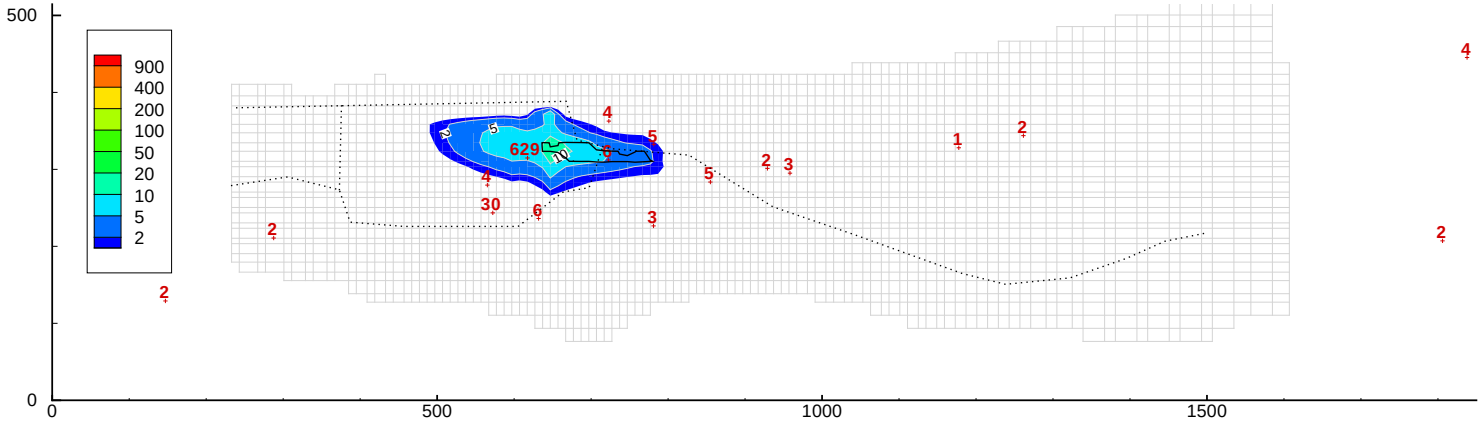
Valeurs juxtaposées : teneurs en anhydride carbonique moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 en mg C/l (au droit de la source, $CO_2 \sim \frac{1}{2}$ carbone minéral d'origine organique simulé).

FIG. 82 – *Panache de carbone minéral d'origine organique simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg C/l)*



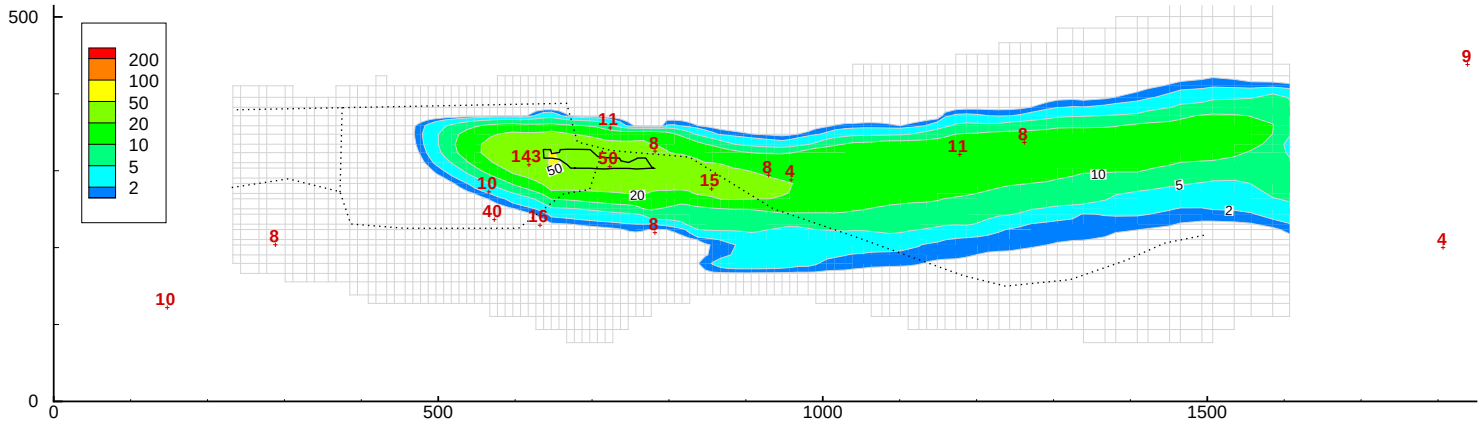
Valeurs juxtaposées : teneurs en nitrates moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 en mg/l (Ae^- en eq $O_2 \sim \frac{4}{9}NO_3^- + O_2$).

FIG. 83 – *Panache d'Ae^- simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg O_2/l)*



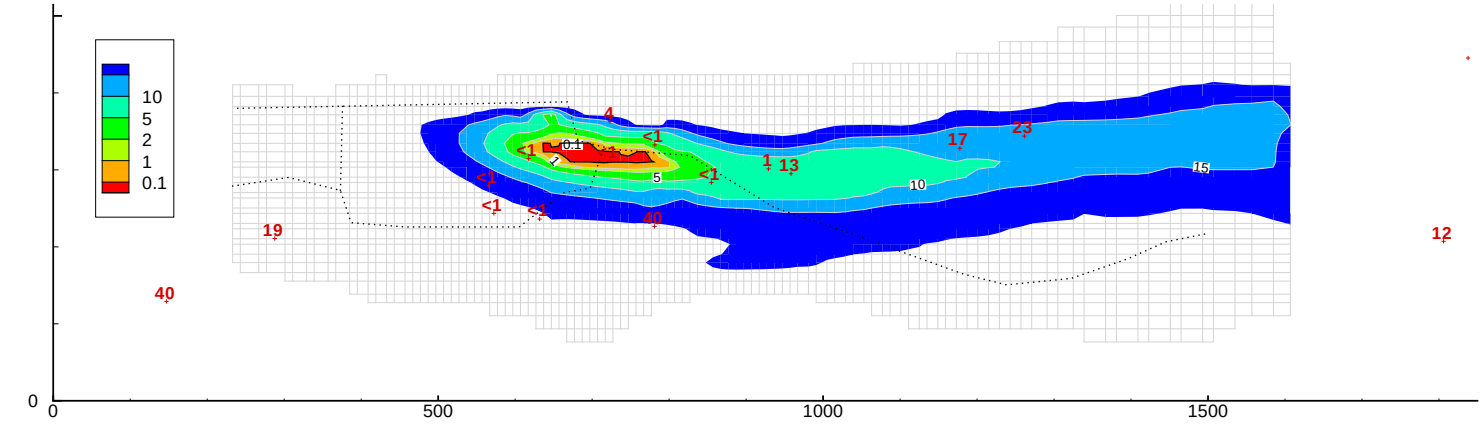
Valeurs juxtaposées : teneurs en COT moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 (mg C/l).

FIG. 84 – *Panache de carbone organique simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg C/l)*



Valeurs juxtaposées : teneurs en anhydride carbonique moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 en mg C/l ($\sim \frac{1}{2}$ carbone minéral simulé).

FIG. 85 – *Panache de carbone minéral (CO_2) simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03, (mg C/l)*



Valeurs juxtaposées : teneurs en nitrates moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 en mg/l (Ae^- en eq $O_2 \sim \frac{4}{9}NO_3^- + O_2$).

FIG. 86 – *Panache d'Ae^- simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg O_2/l)*

Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

Composé	Flux dissous exogène issu de la base du volume source-sol (kg/j)	$T_{1/2}$ (j)		Retard		
		aérobie et μaérobie	anaérobie	Limons	Alluvions grossières	Craie
CO_b	4,5	30	250	3	3	1
CO_{db}	9	140	1400	3	3	1
CO_2	0	∞	∞	1	1	1
Ae^-	0	∞ si pas de CO	-	1	1	1

TAB. 34 – *Flux source et paramètres de l'atténuation, estimés par calage, pour le carbone organique oxydable, le carbone minéral et Ae^-*

CO complémentaire dans la nappe des alluvions :

La distribution en CO a une grande importance dans le cadre des travaux de modélisation puisque c'est le CO qui est, de par sa biodégradation, à l'origine de la possibilité de la déchloration des éthènes chlorés.

Du fait de la forte influence des apports en provenance des coteaux et de la chute d'eau, la distribution du CO dégradable en aval proche de la chute du moulin est très sensible aux paramètres de calage : ceci est expliqué plus en détail dans le § 4.3.4, page 216, traitant de la sensibilité des panaches aux paramètres gouvernant les relations nappe-rivière au droit de la chute d'eau. L'élimination de la chute d'eau a également été testée, en prospectif, pour apprécier la diminution de l'apport en oxydant engendrée et son impact sur les panaches d'éthènes chlorés (voir § 4.4.6, page 225).

Le panache des alluvions est peu reconnu en aval lointain, mais la distribution des teneurs en CO observées en aval proche du site semble suffisamment cohérente pour avancer un retour au niveau du bruit de fond 400 à 500 mètres en aval de la source : les maxima et la distribution observés sont correctement reproduits par le modèle.

CO complémentaire dans la nappe de la craie :

L'ordre de grandeur du CO et le retour à la valeur bruit de fond observés dans la craie sont correctement reproduits. Comme pour les chlorures :

- le maximum de 629 mg/l observé en 2001 sur le site n'est pas simulé ; cette forte teneur en CO étant ponctuelle (elle n'est pas transmise à l'aval en 2001), elle a été considérée comme engendrée par les travaux et peu représentative du niveau de contamination de la craie sur le long terme.
- la présence de CO au Sud-Est du site n'est pas représentée.

Ae^- dans la nappe des alluvions :

L'extension de la déprime en accepteurs d'électrons Ae^- est mal délimitée à l'aval dans les alluvions. Le panache simulé est donc peu calé à l'aval. La zone anaérobie amont n'est pas reproduite puisque la source de CO qui doit l'engendrer n'a pas été considérée dans le modèle.

Les deux points précédents mis à part, la déprime en oxydants est assez bien représentée au droit du site, en particulier le long de la berge de l'Orge et au droit de la chute d'eau du moulin.

Ae^- dans la nappe de la craie :

Une grande partie de la zone de déprime en Ae^- dans la craie n'est pas représentée au Sud-Est du site, en corrélation avec l'absence de CO simulé dans cette zone. *L'extension de la zone de déprime en Ae^- observée a pu être reproduite, dans le cadre d'autres calculs qui simulaient l'abaissement piézométrique existant au Sud-Est du site au droit de l'Orge, mais qui donnaient des résultats moins satisfaisants à l'échelle globale de la contamination, sans doute du fait d'hypothèses incorrectes sur le comportement hydrogéologique de la zone.*

Le passage de la zone anaérobie à la zone aérobie en aval du site est assez bien reproduit.

Carbone minéral d'origine organique dans les nappes des alluvions et de la craie :

Le maximum de carbone minéral d'origine organique produit au droit du site dans les alluvions et dans la craie est du même ordre de grandeur que celui déduit des mesures d'anhydride carbonique et d'hydrogénocarbonates au coeur du panache réduit.

4.3.2 PCE, TCE et produits de dégradation

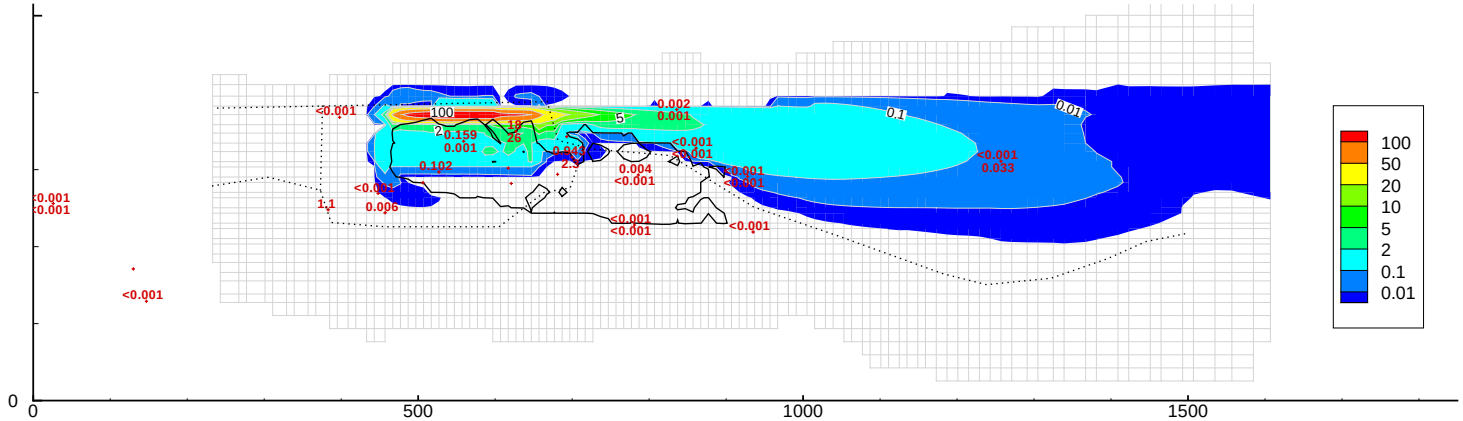
Nous représentons ci-dessous *les teneurs simulées respectivement dans la nappe des alluvions et dans la nappe de la craie, pour l'état 2001/03* :
- en PCE, figure 87, page 206 et figure 92, page 208,
- en TCE, figure 88, page 206 et figure 93, page 209,
- en cis 1,2 DCE, figure 89, page 207 et figure 94, page 209,
- en CV, figure 90, page 207 et figure 95, page 210,
- en chlorures issus de la déchloration des éthènes chlorés, figure 91, page 208 et figure 96, page 210.

Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

Composé	Flux dissous exogène issu de la base du volume source-sol (kg/j)	$T_{1/2}$ (j)		Retard		
		aérobie et μaérobie	anaérobie	Limons	Alluvions grossières	Craie
PCE	3,5	∞	6	19	7	1
TCE	4,0	∞	4	12	5	1
cis 1,2 DCE	0	*115*	50	1	1	1
CV	0	*200*	30	1	1	1
Cl	0	∞	∞	1	1	1

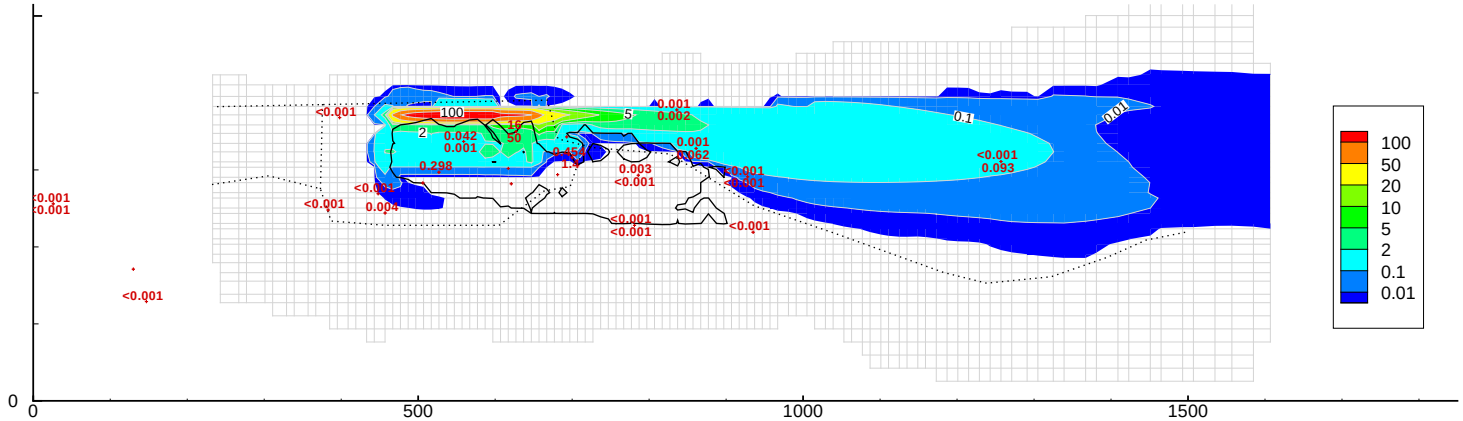
Il est à noter que la configuration du site (l'extension de la zone anaérobie et les cinétiques de dégradation anaérobie des cis 1,2 DCE et CV obtenues par calage) se prête mal au calibrage de cinétiques de dégradation des cis 1,2 DCE et CV en milieu aérobie, dans la mesure où les concentrations des deux composés (observées ou simulées) sont déjà très proches des seuils de détection analytique au passage de la zone anaérobie à la zone aérobie/μaérobie.

TAB. 35 – *Source et paramètres de l'atténuation pour les éthènes chlorés*



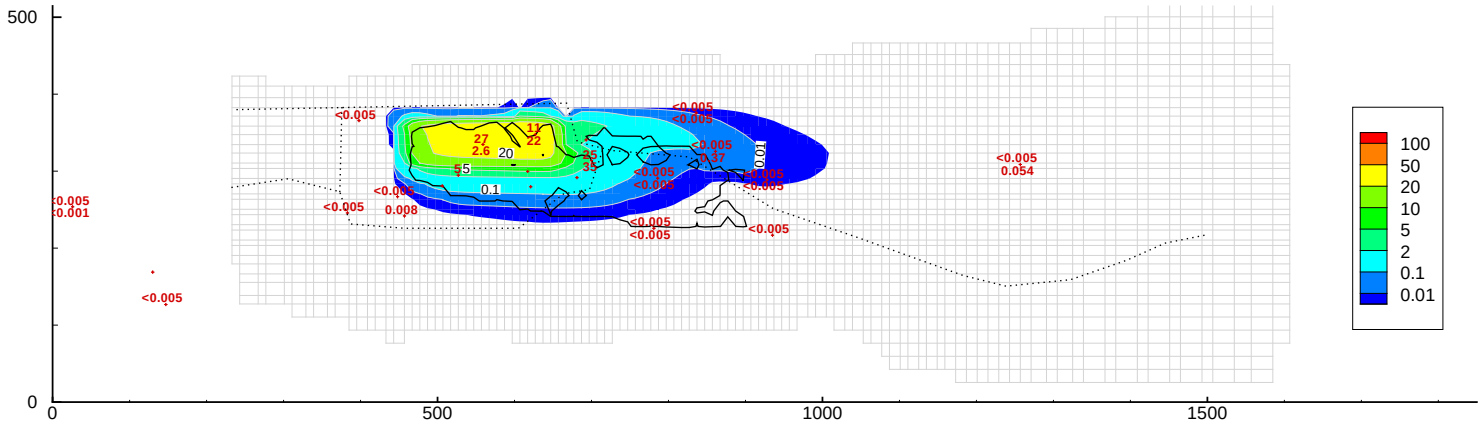
Valeurs juxtaposées : teneurs en PCE moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous) en mg/l.

FIG. 87 – *Panache de PCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg/l)*



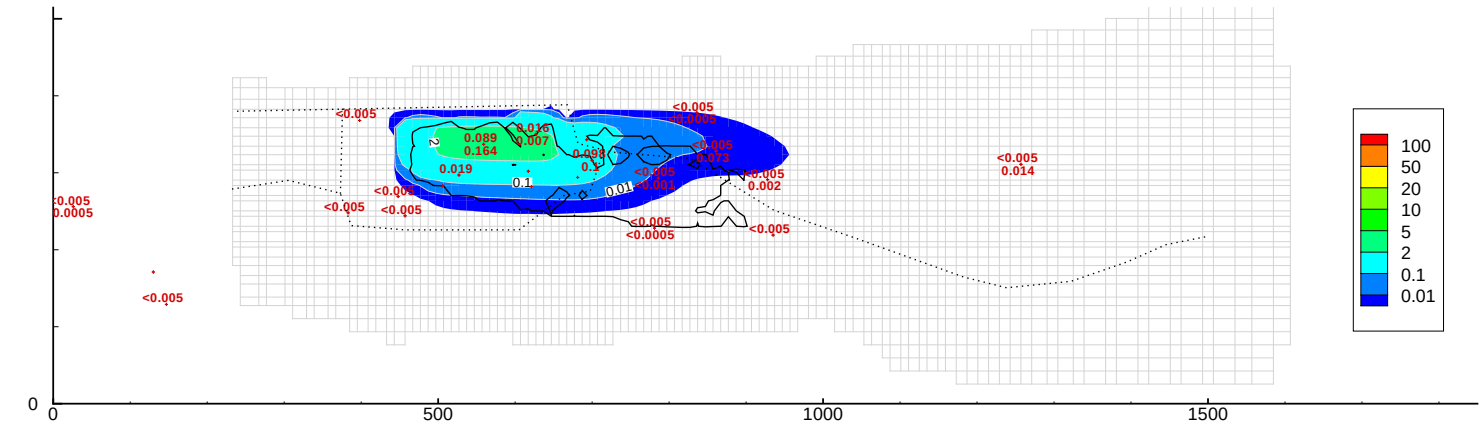
Valeurs juxtaposées : teneurs en TCE moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous), mg/l.

FIG. 88 – *Panache de TCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg/l)*



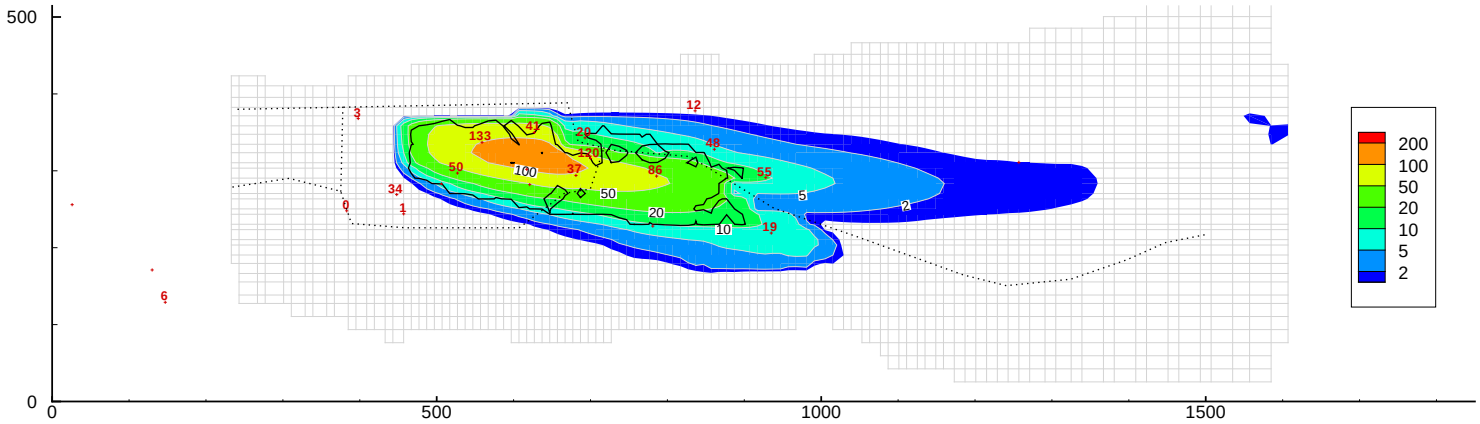
Valeurs juxtaposées : teneurs en cis 1,2 DCE moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous).

FIG. 89 – *Panache de cis 1,2 DCE simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg/l)*



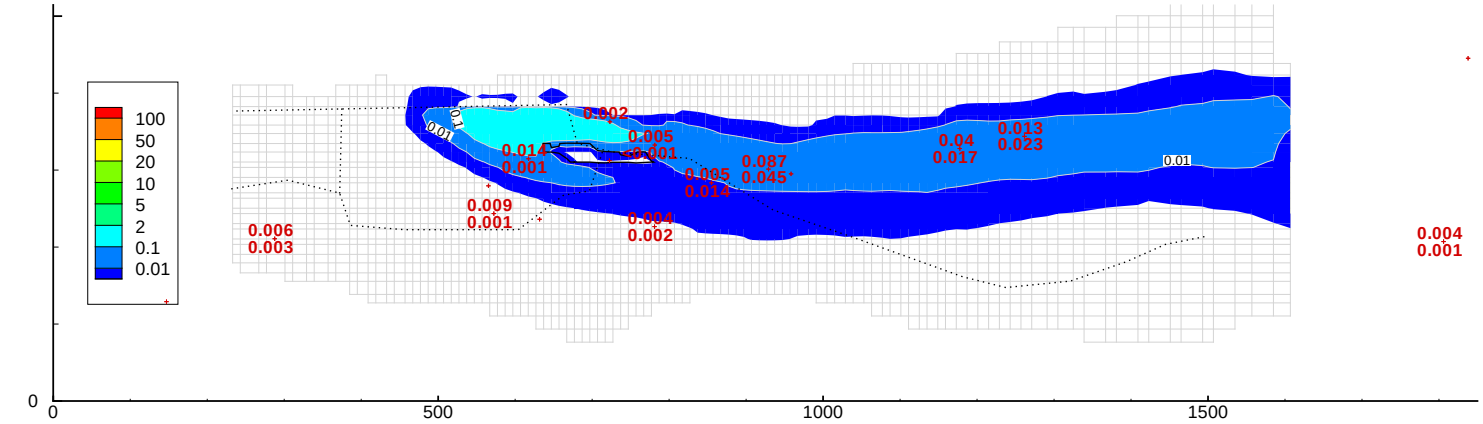
Valeurs juxtaposées : teneurs en CV moyennes observées dans la nappe des alluvions en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous), mg/l.

FIG. 90 – *Panache de CV simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg/l)*



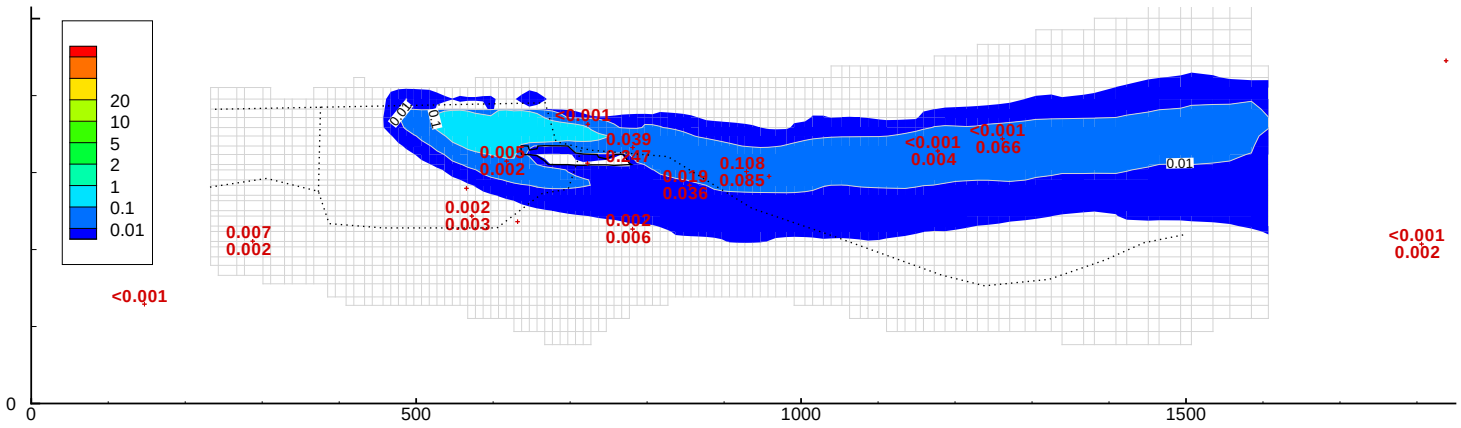
Valeurs juxtaposées : 30% des teneurs en chlorures exogènes observées en 2001 dans la nappe de alluvions (mg/l).

FIG. 91 – *Panache de chlorures issus de la déchloration des éthènes simulé dans la nappe des alluvions, état 2001/03 (mg/l)*



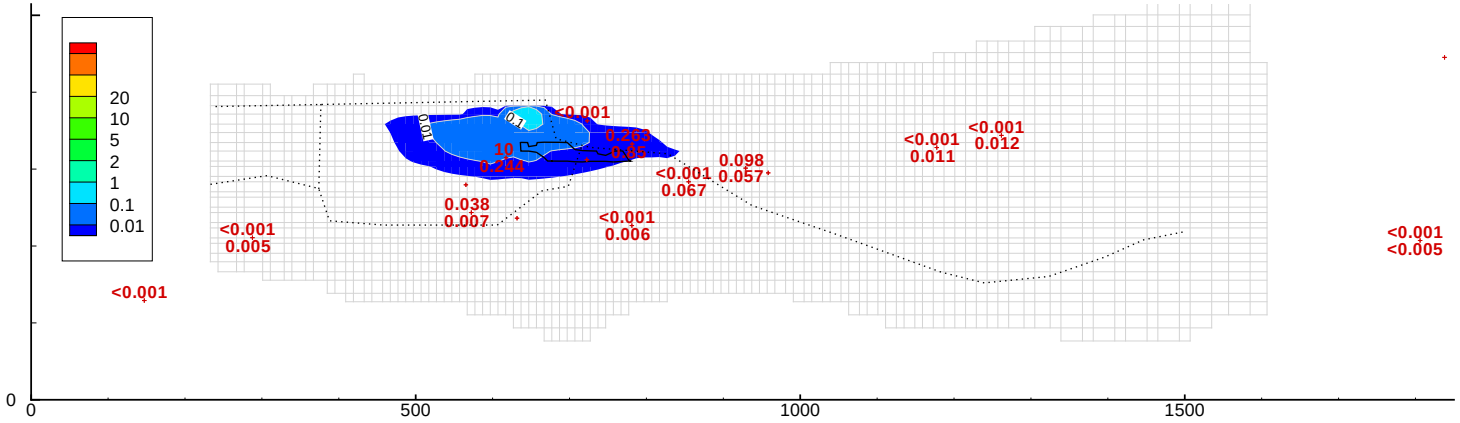
Valeurs juxtaposées : teneurs en PCE moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous) en mg/l.

FIG. 92 – *Panache de PCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg/l)*



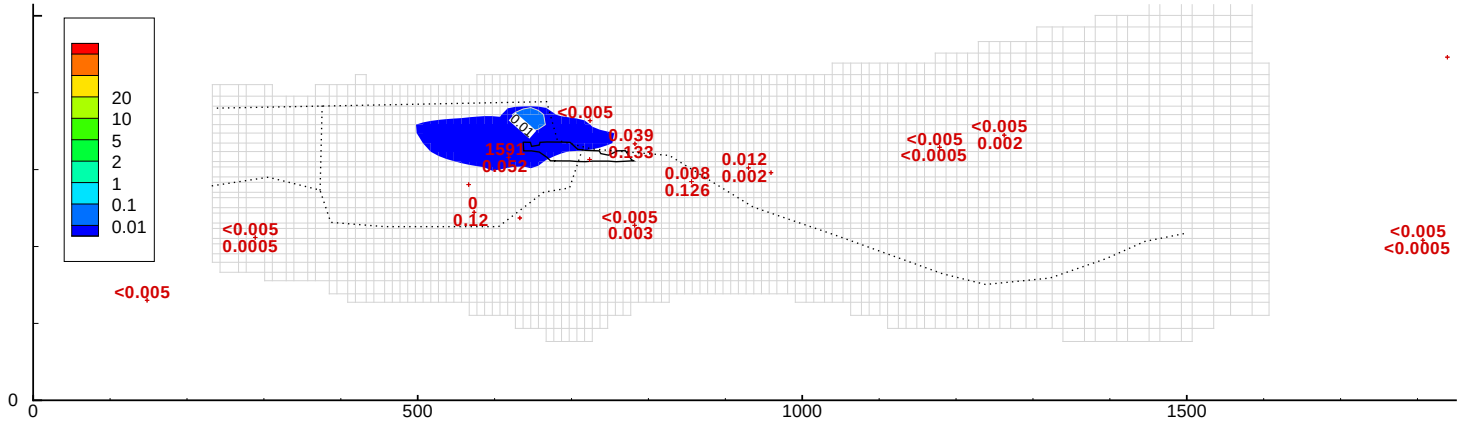
Valeurs juxtaposées : teneurs en TCE moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous) en mg/l.

FIG. 93 – *Panache de TCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg/l)*



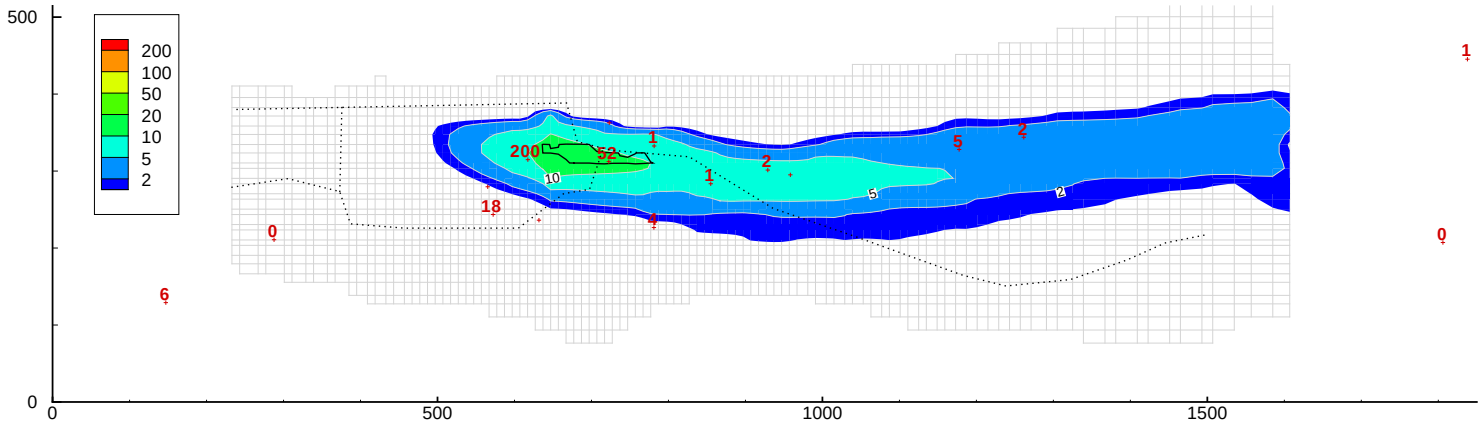
Valeurs juxtaposées : teneurs en cis 1,2 DCE moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous) en mg/l.

FIG. 94 – *Panache de cis 1,2 DCE simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg/l)*



Valeurs juxtaposées : teneurs en CV moyennes observées dans la nappe de la craie en 2001 (dessus) et en 2003 (dessous) en mg/l.

FIG. 95 – *Panache de CV simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg/l)*



Valeurs juxtaposées : 30% des teneurs en chlorures exogènes observées en 2001 dans la nappe de la craie (mg/l).

FIG. 96 – *Panache de chlorures issus de la déchloration des éthènes simulé dans la nappe de la craie, état 2001/03 (mg/l)*

PCE et TCE dans la nappe des alluvions :

Le comportement des substances dissoutes en PCE et TCE étant comparable (que ce soit en termes d'intensité d'émission au droit de la source, ou de devenir en aval), un seul commentaire est consacré aux deux composés.

Les teneurs en PCE et TCE peuvent être très importantes au droit du site (plusieurs dizaines à centaines de mg/l actuellement observées au Nord-Ouest du site essentiellement) sur la période 2001-2003 et sont systématiquement très fortement atténuées à l'extérieur des limites du site.
En 2001, trois zones extérieures au site, mais en aval très proche, sont caractérisées par des teneurs en PCE et TCE supérieures au seuil de détection :

- le Sud-Ouest du site où l'on mesure, pour les PCE et TCE, respectivement 5 $\mu g/l$ et 4 $\mu g/l$,
- le Sud-Est du site (c'est à dire l'axe de la vallée) avec 5 $\mu g/l$ et 3 $\mu g/l$,
- et le Nord-Est avec 2 $\mu g/l$ et 2 $\mu g/l$.

En 2003, 62 $\mu g/l$ de TCE sont mesurés à 200 mètres en aval de la source de pollution.

On peut constater que le modèle simule correctement

les concentrations en PCE et TCE observées au droit de la source : les concentrations maximales atteintes sont de l'ordre de 150 mg/l, ce qui a pu être mesuré en mai 2003 au droit de la chute d'eau du moulin.
La variabilité des concentrations au droit de la zone source (de 150 mg/l à 0,1 mg/l) et la distribution sont également globalement reproduites.

Les deux lignes observées de propagation des éthènes chlorés vers l'aval, au Nord-Est et Sud-Ouest du site : elles correspondent à la superposition du panache de chlorés avec Ae^-.

La disparition massive des éthènes chlorés au coeur du panache, transmise en aval.

Les deux panaches émis dans les alluvions, latéralement à l'axe prévisible associé aux chlorures, convergent plus en aval de la source vers le centre de la vallée du fait de l'alimentation de la plaine alluviale par les coteaux crayeux et du rôle drainant de l'Orge. Ceci est en cohérence avec l'augmentation progressive des concentrations en éthènes chlorés observée de l'aval proche vers l'aval lointain du site.

PCE et TCE dans la nappe de la craie :

Les hypothèses considérées pour le transfert de la contamination des alluvions vers la craie permettent de reproduire convenablement les panaches dans la craie (ce qui ne garantit cependant pas que les hypothèses correspondent à la réalité) :

l'ordre de grandeur des concentrations mesurées,

l'absence de PCE et de TCE sur site, dans l'axe de production des chlorures,

l'apparition de concentrations en aval plus lointain associée à la convergence vers l'axe de la vallée de panaches d'éthènes chlorés plus latéraux.

Comme pour les chlorures, le panache au Sud-Ouest du site est mal simulé du fait de la non représentation des sources vraisemblablement présentes au Sud-Ouest.

Cis 1,2 DCE et CV dans la nappe des alluvions :

Le comportement observé pour les cis 1,2 DCE et CV dissous étant comparable (que ce soit en termes d'intensité d'émission au droit de la source, ou de devenir en aval), un seul commentaire est consacré aux deux composés.

La majeure partie des cis 1,2 DCE et CV produits est dégradée en milieu anaérobie. Les cis 1,2 DCE et CV ne sont quasiment pas détectés à l'extérieur du site en 2001. Ils sont observés à 200 mètres de la source en 2002-2003, ce qui est peut être consécutif au remaniement de la source lors des fouilles de reconnaissance.

L'ordre de grandeur des concentrations sur site et la distribution des concentrations sont correctement reproduits.

Cis 1,2 DCE et CV dans la nappe de la craie :

Comme cela a été expliqué précédemment, sur la période 2001/03, les teneurs en cis 1,2 DCE et CV diminuent au droit de la source (les maxima de 10 mg/l en DCE et 1,5 mg/l en CV observés au droit de la source en 2001 ne sont plus mesurés ensuite) et augmentent en aval, peut-être dans le cadre du transfert du pic de concentrations : en 2003, à l'exception de l'aval très lointain (1000 m), la plupart des piézomètres analysés dans la craie contiennent du cis 1,2 DCE, voire du CV.

Comme pour les chlorures, les maxima observés en 2001 au droit de la source ne sont pas reproduits. Les extensions des panaches simulés sont très réduites relativement à celle des panaches observés. Si les panaches observés en 2001/03 s'avèrent, à l'avenir, représentatifs du comportement non perturbé, ceci indiquerait que

- soit la relation alluvions - craie est mal simulée au droit du site,
- soit les cinétiques de dégradation (oxydation et déchloration réductive) des cis 1,2 DCE et CV sont surestimées.

Chlorures issus de la dégradation des éthènes dans les nappes des alluvions et de la craie :

L'apparition de chlorures simulée dans les alluvions est en accord avec celle observée (sous réserve que l'hypothèse selon laquelle 30% du chlorure dissous provient de la dégradation des éthènes soit correcte).

L'ordre de grandeur des teneurs en chlorures transférées dans la craie est plutôt en accord avec l'état observé en 2003. Les maxima observés en 2001 dans la craie ne sont pas reproduits.

4.3.3 Installation de la pollution

Comme nous l'avons précédemment expliqué, § 2.6.3, page 85, l'une des limites de l'approche simplifiée proposée est que le modèle ne reproduit pas correctement la dynamique d'installation (et de régression dans une moindre mesure) des panaches : en effet, du fait de la globalisation de séquence d'accepteurs d'électrons, on ne représente que deux plages redox, caractérisées chacune

par une cinétique apparente.

La simulation 1974-01 est calée pour la bonne reproduction des données observées en 2001-03 ; les cinétiques réactionnelles déduites correspondent donc essentiellement aux processus redox prédominants en 2001/03 pour chacune des deux plages redox. *Ainsi, les cinétiques de déchloration réductive de la plage anaérobie doivent plutôt être représentatives de l'activité des déchlorateurs pour les états redox de sulfato-réduction et méthanogénèse. La cinétique spécifique à l'état redox de transition de ferro-réduction, lors de l'installation des panaches, n'est donc pas connue* et n'est pas prise en compte dans la simulation 1974-2001 présentée. Il en est de même pour les phénomènes d'inhibition de l'activité bactérienne (*a priori* non observés actuellement) éventuellement présents sur site dans le passé.

En conséquence, les données d'évolution des teneurs en éthènes chlorés et en chlorures au cours de la simulation 1974-2001, en divers points des nappes des alluvions et de la craie (figures 97, page 214, et 98, page 215) constituent des tendances comportementales à considérer avec prudence : lors de l'installation des panaches, les cinétiques de déchloration ont sans doute été plus lentes que celles observées actuellement, et l'intensité et la durée des pics d'éthènes chlorés observables plus importantes.

On constate, pour les deux nappes des alluvions et de la craie, que les teneurs en éthènes chlorés sont très fortes lors de l'installation de la pollution (le milieu est alors aérobie-μaérobie), et qu'elles diminuent nettement par la suite.

Dans la nappe des alluvions : selon la distance à la source et à la berge de l'Orge Nord, le milieu passe à l'état anaérobie au bout de quelques mois à quelques années. De fortes teneurs en PCE et TCE sont transmises en aval pendant cette période. Puis les PCE et TCE sont fortement dégradés au droit de la source et ne sont plus transmis qu'au droit des lignes de fuites observées en 2001/03, mais de manière durable cette fois : ainsi, à l'aval lointain, ce phénomène est ressenti de manière plus forte que le passage du pic associé au temps d'installation d'un environnement anaérobie au droit de la source. Les teneurs en PCE et TCE observables à l'aval lointain ne sont pas stabilisées à l'issue de la simulation 1974-2001. Les teneurs en CV et cis 1,2 DCE sont peu transmises vers l'aval.

Dans la nappe de la craie : l'installation du milieu anaérobie nécessite plus de temps que dans la nappe des alluvions. Celui-ci est décalé vers l'aval. Du fait de la forte dilution et de la vitesse de circulation des composés dans les fractures, plus forte que dans les formations alluviales, les teneurs observées en aval dans la craie se stabilisent plus vite et sont plus faibles.

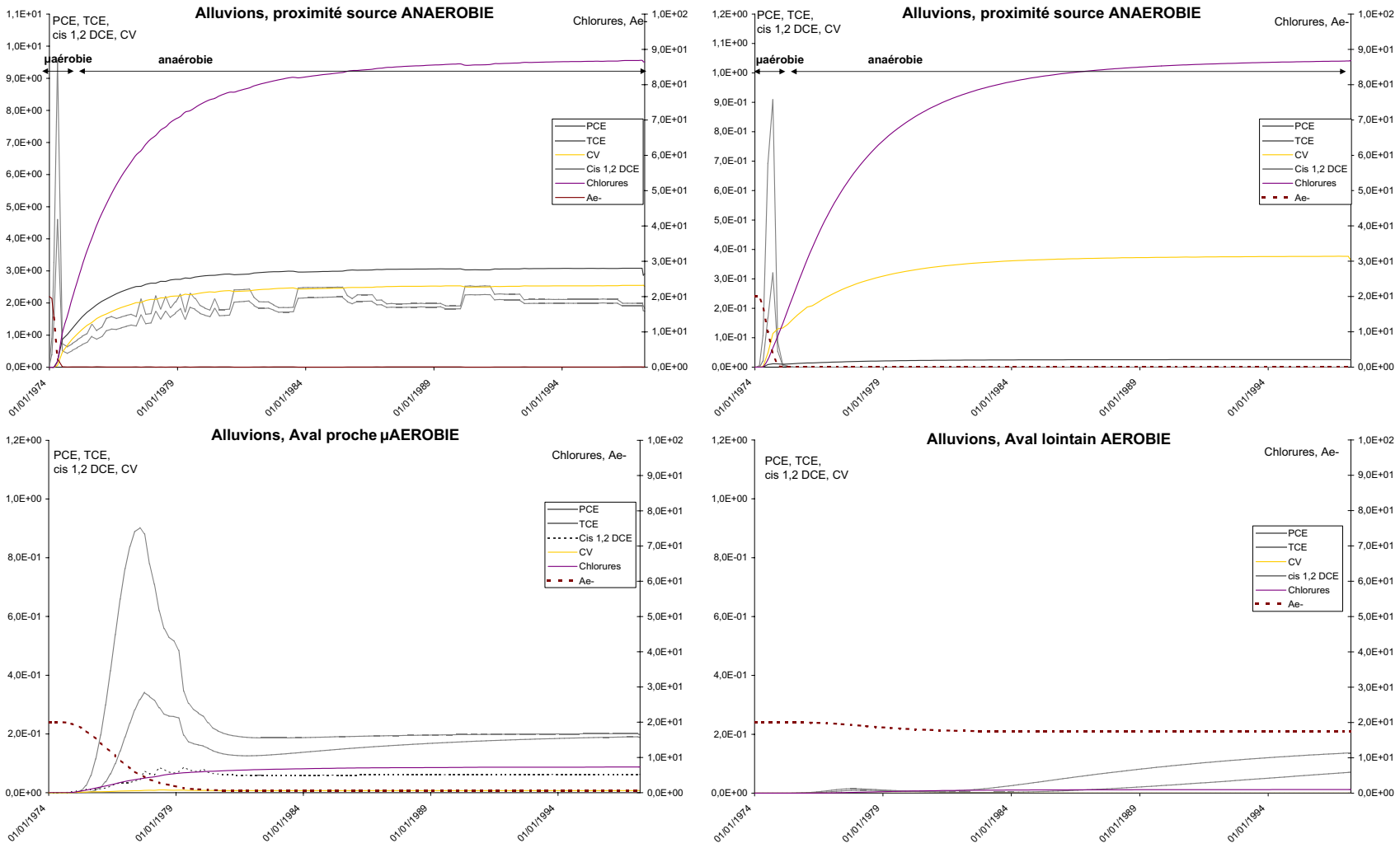


FIG. 97 – *Evolution (1974-97) des teneurs en éthènes chlorés dans la nappe des alluvions (piézomètres P26, P14, P64 et P50, mg/l, Ae^- est en équ. O_2)*

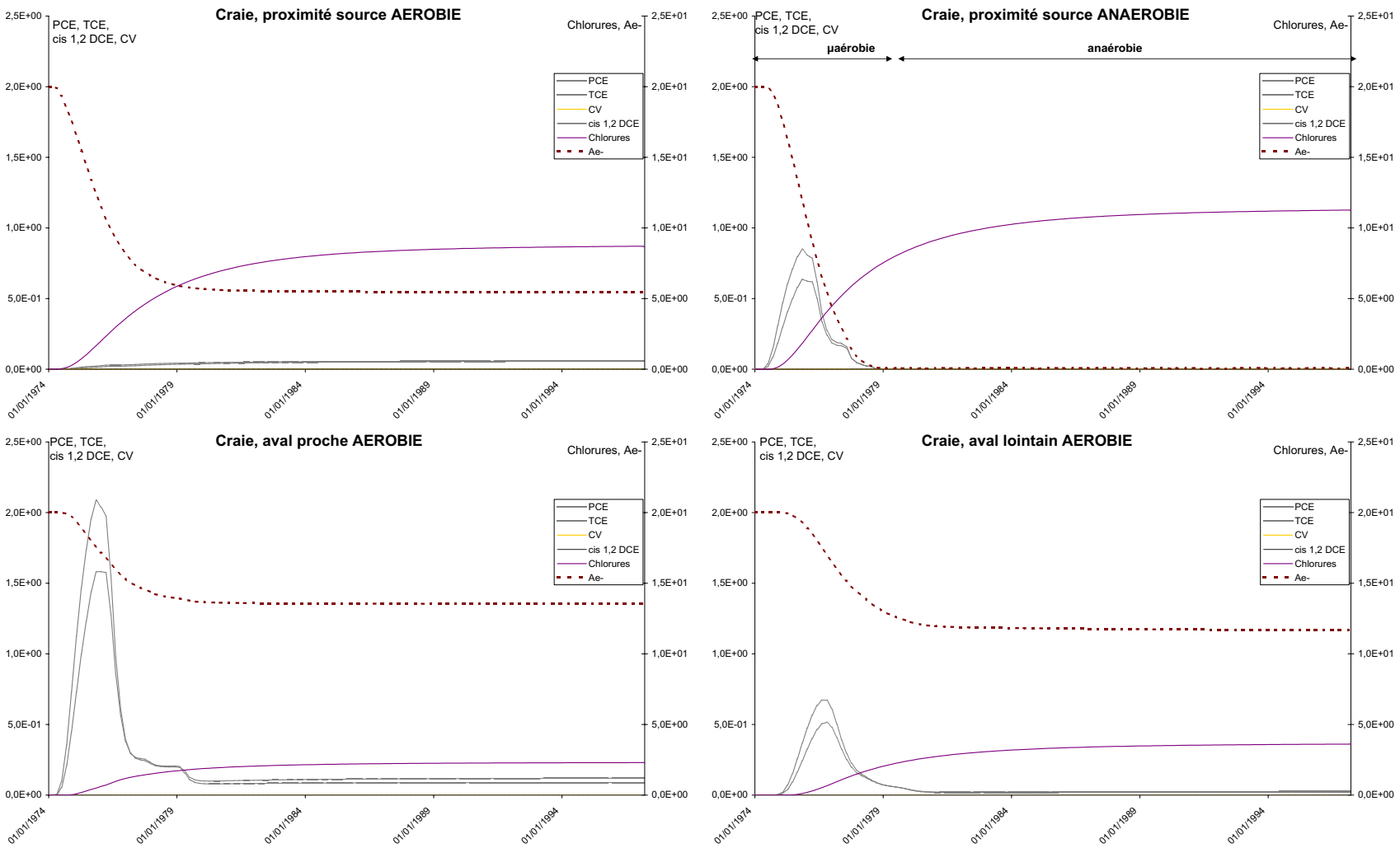


FIG. 98 – *Evolution (1974-97) des teneurs en éthènes chlorés dans la nappe de la craie (piézomètres PI, PII, P19 et P60, mg/l, , Ae^- est en équ. O_2)*

4.3.4 Sensibilité du modèle aux relations nappe-rivière

La figure 99, page 217, illustre la forte sensibilité des panaches de PCE ou TCE simulés aux apports en eau et en oxydants en provenance de l'amont hydraulique (coteaux crayeux et surtout le bras Nord de l'Orge). Le transfert des éthènes chlorés en aval, dans la nappe des alluvions et dans la nappe de la craie, résulte de l'interaction entre

- le flux d'éthènes provenant de la source pour les alluvions ou des alluvions pour la craie,
- et l'extension de la zone aérobie/μaérobie propre à chaque aquifère.

L'évolution des panaches, en fonction du débit d'alimentation en provenance du canal de l'Orge, s'avère, au final, différente selon l'aquifère concerné.

Dans la nappe des alluvions : plus le flux d'eau en provenance du bras Nord de l'Orge est fort, plus la zone aérobie/μaérobie au niveau de la berge de l'Orge et de la chute d'eau est étendue, et plus le transfert d'éthènes chlorés vers l'aval est important.

Dans la nappe de la craie : plus le flux d'eau en provenance du bras Nord de l'Orge est fort et plus le transfert polluant (tous composés confondus) des alluvions vers la craie est important. Dans les trois cas présentés, on constate que

1. pour le flux d'eau en provenance de l'amont de 59 m^3/j, le transfert des éthènes chlorés vers la craie est faible et le panache caractérisant l'aquifère peu important,
2. pour le flux d'eau de 77 m^3/j, le transfert des éthènes chlorés vers la craie augmente et, en conséquence, l'étendue du panache,
3. pour le flux d'eau de 115 m^3/j, l'évolution s'inverse : en effet, l'augmentation du transfert de polluant, et donc de CO, des alluvions vers la craie engendre l'augmentation de la taille de la zone anaérobie dans la craie, et le panache des éthènes chlorés, pourtant significativement plus important au droit de la source, est plus massivement dégradé en aval proche et plus restreint à l'aval.

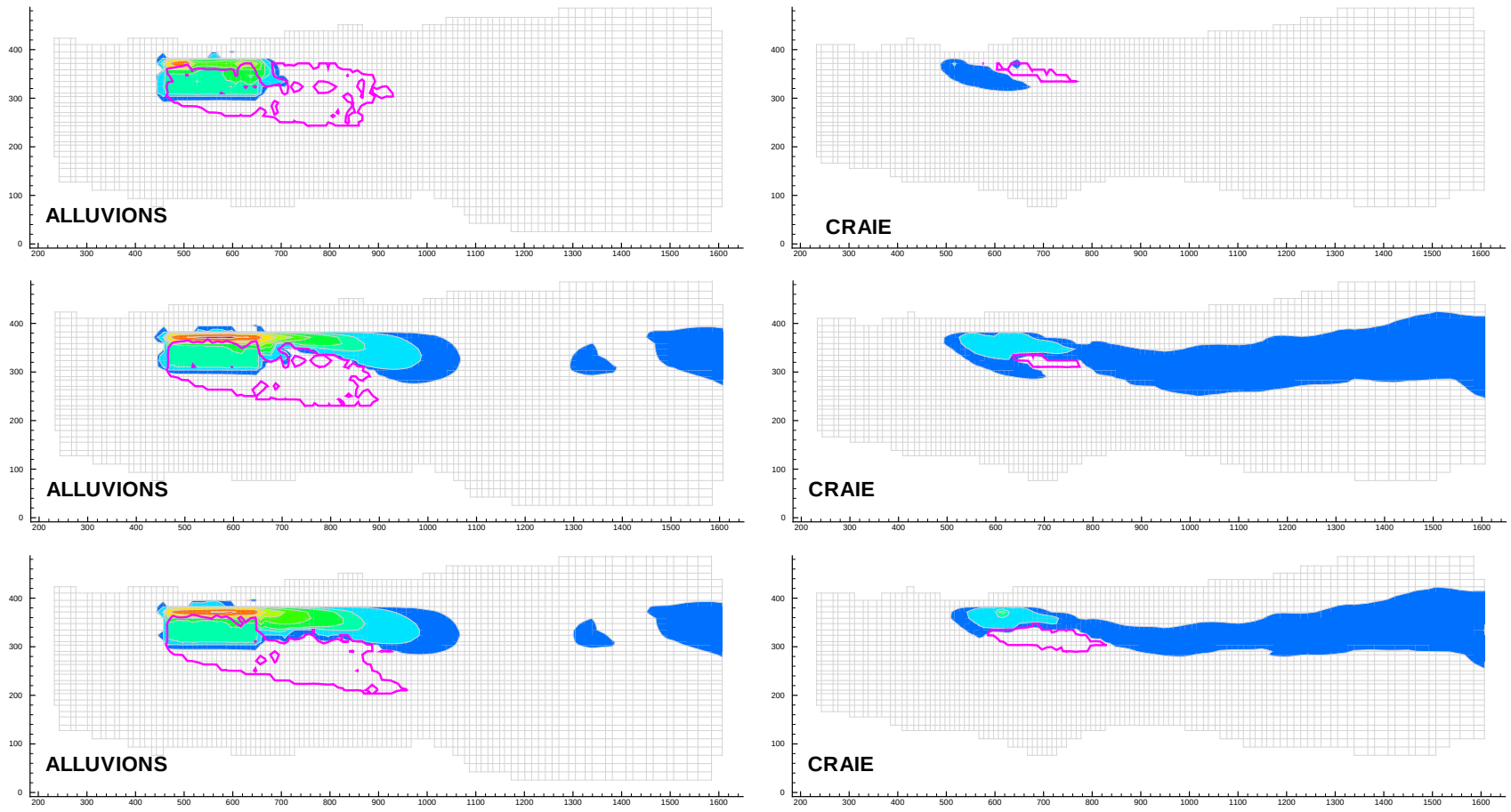


FIG. 99 – *Sensibilité des panaches en PCE ou TCE simulés à l'alimentation en eau propre provenant de la chute d'eau, pour les nappes des alluvions et de la craie. L'alimentation en provenance du bras Nord correspond à un flux de : 59m^3/j (haut), 77 m^3/j (milieu), 115 m^3/j (bas)*

4.3.5 Bilan massique sur la simulation 1974-2001

Le bilan massique réalisé sur la simulation 1974-2001 est équilibré. Il est présenté tableau 36.

Composé	**Masse totale injectée sur 1974-2001 (tonnes)**	**Masse dissoute et sorbée dans le modèle en 2001 (tonnes)**	**% sorbé**	**% dissous**
CO	610	48	65 %	35 %
PCE	128	44,5	94 %	6 %
TCE	128	29,7	91 %	9 %
Cis 1,2 DCE	-	0,2	0 %	100 %
CV	-	0,02	0 %	100 %
chlorures	-	20	0 %	100 %

TAB. 36 – *Bilan massique sur la simulation 1974-2001*

On peut voir que la masse de carbone organique naturellement oxydable injectée sur les 27 ans de simulation est de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes de C. Il en reste moins de 10 % dans le modèle en 2001. Cette masse est essentiellement à l'état sorbé. Pour les éthènes chlorés, la proportion restante est plus forte, plutôt de l'ordre de 25 % : ceci est lié au fait que le PCE et le TCE se sorbent plus dans les alluvions limoneuses au niveau du volume source et que la dégradation des composés organiques n'est pas autorisée dans cette zone.

En 2001, le devenir du flux source de PCE imposé dans le modèle est le suivant : sur 100 entrant,
- 58 % se sorbent,
- 7 % passent à l'état dissous,
- 35 % sont dégradés dans le modèle.

Dans le cadre de la simulation 1974-2001, de l'ordre de 5 kg/j de PCE et 6 kg/j de TCE sont dégradés en 2001. Ces valeurs sont bien-sûr à considérer avec une grande prudence, compte tenu des incertitudes existant sur certains paramètres d'entrée du modèle (tels que la perméabilité des alluvions qui conditionne l'émission de la source ou l'intensité des phénomènes de dégradation).

4.4 Scénarios prédictifs

L'ensemble des scénarios prédictifs a été simulé sur la base des paramètres de l'atténuation (sorption, cinétiques de dégradation) des polluants et des propriétés hydrodispersives des formations aquifères utilisés lors de la simulation 1974-2001, et en reprise du champ de concentrations simulé pour 2001.

4.4.1 Rôle prédominant de la sorption

Les coefficients de sorption imposés, au droit de la source, pour les composés PCE et TCE ont été estimés *a priori* respectivement à $R_d = 19$ et 12 dans les alluvions limoneuses et $R_d = 7$ et 5 dans les alluvions grossières.
La dégradation n'est pas permise dans le volume de source-sol.

L'exploitation des résultats de la simulation 1974-2001 met en évidence le rôle important de la sorption imposée pour les PCE et TCE dans les alluvions limoneuses : une grande partie du

flux de polluant injecté dans le volume de sol-source y reste sous forme sorbée, engendrant ainsi un stock important de ces produits. Le tableau 37 présente le calcul des masses de TCE et PCE sorbées dans le volume de source-sol imposé pour l'état de contamination simulé en 2001.

Composé	**Masse en place observée** (tonnes)	**Sorption imposée (1974-2001)**		
		R_d	K_d (dm^3/kg)	**Polluant à l'état sorbé dans le volume source-sol** (tonnes)
PCE	5	19	2,9	**42**
TCE	26	12	1,8	**31**
CO	1 700	3	0,3	**27**

TAB. 37 – *Calcul des masses de TCE et PCE sorbées dans le volume de source-sol (état 2001 simulé)*

D'après le tableau 37, on peut constater que, pour la simulation 1974-2001, les masses de PCE et TCE à l'état sorbé dans le volume de source-sol sont du même ordre de grandeur (voire plus) que les masses de ces composés observées sur la source en 2000/01 lors des fouilles.
Si les coefficients de sorption et les masses en place sur le site ont été correctement estimés, *une telle configuration signifie, dans le cadre de notre hypothèse de source homogène, que la source d'éthènes chlorés sur le site n'émet plus et que les teneurs en polluants mesurées à l'échelle de la source tiennent plus d'une masse sorbée que d'un réservoir de polluants à l'état DNAPL* [OERR US-EPA, 1992]. Ceci n'est pas applicable au carbone organique complémentaire.

Si les coefficients de sorption ont été surestimés (ils apparaissent relativement forts par rapports aux données de sorption publiées, voir §2.1.3.3, page 20), il est possible qu'une partie des PCE et TCE observée à l'échelle de la source soit encore à l'état NAPL (c'est à dire constitue un terme "source" au sens strict), et qu'une proportion moindre d'éthènes chlorés soit à l'état sorbé. Dans la situation présente, l'erreur d'estimation de l'intensité de la sorption des PCE et TCE sur les alluvions limoneuses a un impact faible sur la simulation 1974-2001, puisque les masses dissoutes et sorbées dans le volume-source ne se dégradent pas : *en revanche, la masse de polluants sorbée dans le volume de source-sol doit être comptabilisée dans le calcul gouvernant l'arrêt de l'émission de terme source au sens strict, pour les scénarios prédictifs.*
Par ailleurs, on constate que, du fait des hypothèses considérées pour la composition du terme source (les flux source émis de PCE et de TCE sont équivalents) et pour la sorption, l'état simulé 2001 est caractérisé par une masse de PCE à l'état sorbé dans le volume source de l'ordre de 53 tonnes, c'est à dire environ dix fois plus que la masse observée lors des investigations. Ceci est plus dommageable pour les résultats du calcul du scénario "tarissement de la source en milieu anaérobie" : si l'observation de 4 tonnes de PCE s'avère correcte, le temps nécessaire à la restauration du site déduit du scénario "tarissement de la source en milieu anaérobie" (initié sur la base de la masse de 53 tonnes) est surestimé.

4.4.2 Stabilité des panaches et taux d'émission de la source dans la situation actuelle, durée de vie de la source et pérennité des conditions de dégradation déduites

D'après les données observées sur le site de Gerber et les résultats obtenus pour la simulation 1974-2001, il semble que la source et les panaches des nappes des alluvions grossières et de la craie au droit du site et aux environs aient atteint un régime quasi-permanent (ce n'est pas le cas

pour le panache simulé dans les alluvions limoneuses), pouvant être ponctuellement perturbé par des facteurs impondérables tels qu'une instabilité de la source (rupture de poches de pollution enfouies ou percement de fûts) ou mal connus, tels que la variation du flux polluant émis vers les aquifères au niveau de l'Orge Nord et de la chute d'eau du moulin, du fait des fluctuations saisonnières du régime des écoulements.

En considérant l'hypothèse d'un maintien de ce régime quasi-permanent jusqu'à l'épuisement de la source de pollution sur le site (*on entend maintenant en ces termes la source au sens strict et les masses sorbées, voir ci-dessus*), on peut effectuer, en prédictif, un calcul de la durée de vie des différentes composantes de la source à partir des flux imposés dans le modèle.

Pour s'affranchir du rôle de la sorption des PCE, TCE et CO sur le flux source imposé, exposé ci-dessus, l'estimation de la durée de vie des différentes composantes de la source sera basée sur les masses de TCE et CO observées, et les valeurs simulées de flux dissous émis à la base du volume de source-sol (voir tableaux 34, page 204 et 35, page 205). L'estimation de la durée de vie de la composante PCE n'est pas réalisée, car compte tenu de la masse en place de 4 tonnes observée pour le PCE, c'est la durée de vie associée au TCE qui est majorante.

Outre la sorption, les flux-source imposés dans le modèle sont fortement conditionnés par les deux paramètres :

1. la perméabilité des alluvions grossières, sur laquelles sont calés les panaches,
2. le rythme de dégradation imposé pour les éthènes chlorés, en liaison avec l'hypothèse considérée sur la proportion de la source de solvants chlorés constituée par des éthènes,

qui sont encore relativement incertains. Nous rapportons donc dans le tableau 38 les estimations des durées de vie des sources de COT et d'éthènes pour plusieurs cas de figure possibles.

Composé	**Perméabilité des alluvions grossières** : K = 5,0 .10^{-4} m/s					
	éthènes ≡ 60 % chlorures		éthènes ≡ 30 % chlorures		éthènes ≡ 10 % chlorures	
	C_{MAX} reproduite*	**Durée de vie**	C_{MAX} reproduite	**Durée de vie**	C_{MAX} reproduite	**Durée de vie**
CO	1 000 mg/l	300 ans	1 000 mg/l	300 ans	1 000 mg/l	300 ans
TCE	150 mg/l	**10 ans**	150 mg/l	**20 ans**	150 mg/l	60 ans
	Perméabilité des alluvions grossières : K = 2,0 .10^{-4} m/s					
CO	1 000 mg/l	> 500 ans	1 000 mg/l	> 500 ans	1 000 mg/l	> 500 ans
TCE	150 mg/l	**20 ans**	150 mg/l	**40 ans**	150 mg/l	**120 ans**

La concentration C_{MAX} correspond au maximum reproduit par le modèle, qui intègre donc la sorption et l'oxydation pour le CO et la sorption et une part mineure de dégradation pour le TCE (puisque la valeur C_{MAX} est associée à la zone aérobie du panache).

Nous soulignons qu'il n'a pas été réalisé de simulations spécifiques pour cette "étude de sensibilité" sur les paramètres de % chlorures ou de perméabilité, et que ces estimations sont déduites par corrélation avec différents calculs réalisés lors du calage du modèle et pour lesquels les paramètres % chlorures ou perméabilité variaient dans une gamme de valeurs de même ordre.

TAB. 38 – *Durées de vie des différentes composantes de la source d'après la modélisation*

La simulation de référence 1974-2001 est associée à une valeur de perméabilité des alluvions plutôt majorante, et à la teneur en chlorures produits par dégradation des éthènes chlorés considérée comme la plus satisfaisante dans l'état actuel des connaissances. On constate que dans

cette configuration, la masse de TCE en place (essentiellement sous forme sorbée dans le volume source-sol, d'après la simulation 1974-2001) est épuisée au bout de 20 ans, alors que la résorption du réservoir de CO nécessite plusieurs siècles.

Pour les cinq autres cas de figure envisagés, la source de TCE est épuisée avant celle de CO ; le cas de figure le plus défavorable en terme de durée de vie de la source en TCE (éthènes $\equiv$ 10 % chlorures et $K_{alluvions\ grossières} = 2{,}0\ .10^{-4}$ m/s) est considéré comme relativement peu probable.

Ainsi, sous réserve que les hypothèses qui sont à la base du modèle (et en particulier le renseignement des fractions de carbone organique) s'avèrent valides, il semble que les conditions de dégradation actuellement observées puissent être durables.

4.4.3 Tarissement de la source de chlorés en milieu anaérobie

On souhaite apprécier le temps minimal nécessaire à la restauration du site et de ses environs, dans des conditions de dégradation identiques à 2001.

L'exploitation des résultats de la simulation 1974-2001 a permis de déduire, § 4.4.1, page 218, que le stock de PCE et TCE à l'état sorbé accumulé au droit du volume source pendant les 27 ans d'activité de la source simulés atteignait l'ordre de grandeur des masses en éthènes chlorés observées comme étant en place en 2001. *Le terme source au sens strict doit donc être inactivé et c'est uniquement le temps de résorption des espèces à l'état dissous et sorbé dans les panaches qui est recherché ici.*

Le tarissement de la source de chlorés est donc simulé selon le scénario présenté figure 100.

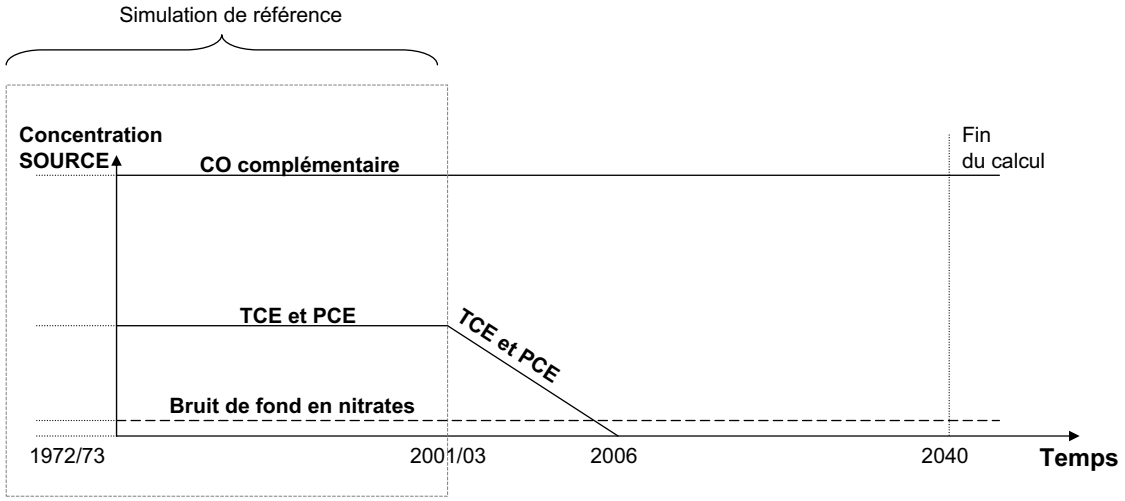


FIG. 100 – *Descriptif du scénario de tarissement de la source de PCE et TCE*

Le scénario consiste en une prolongation du calcul 1974-2001, en modélisant le tarissement de la source d'éthènes chlorés *parallèlement au maintien de la source de CO complémentaire* sur la base de l'hypothèse d'une décroissance linéaire de l'émission jusqu'à la nullité sur cinq ans. La simulation du transport polluant est prolongée jusqu'à 2040.

A la date "2006", l'émission du terme source est inactivée. Suite à cela, une inertie des panaches se produit pendant deux ans. *Dix ans après l'inactivation du terme source, on observe donc une forte persistance de la contamination en éthènes chlorés dans la nappe des alluvions, et dans une moindre mesure dans la nappe de la craie, du fait de l'épanchement progressif dans le milieu du stock de polluant à l'état sorbé* :

dans la nappe des alluvions : la majeure partie du site est caractérisée par des teneurs moyennes en PCE de l'ordre de 100 μg/l (variation de 10 μg/l à 15 mg/l). La diminution la plus significative de l'état de la contamination se produit dans les alluvions fines. Bien que divisées par dix par rapport à l'état initial, elles demeurent donc encore fortes. Les teneurs en TCE diminuent dans une plus large mesure (les concentrations sont inférieures à 5 mg/l). Plus les concentrations étaient initialement fortes sur le site, plus la baisse est importante. Il y a peu de changement pour les zones les moins polluées du site. Ceci est dû à un passage progressif des maxima de concentrations en polluants du Nord du site vers l'aval hydraulique, qui induit un lissage des concentrations simulées sur le site. Les teneurs en cis 1,2 DCE et CV simulées sont inférieures respectivement à 1 mg/l et 100 μg/l sur le site et moins de 100 μg/l et 10 μg/l aux limites du site.

Dans la nappe de la craie : on observe également une diminution des concentrations dans la craie d'un facteur dix (moins de 5 μg/l en PCE sont observés à l'extérieur des limites du site). Les panaches de cis 1,2 DCE et CV sont pratiquement inexistants dans la craie.

A l'exception des panaches en cis 1,2 DCE et CV dans la nappe de la craie, il n'y a pas de changement significatif des panaches émis vers l'aval.

Trente cinq ans après l'inactivation de la source, on observe :

dans la nappe des alluvions : les teneurs en PCE sont de l'ordre de 10 μg/l sur le site et dans le panache à l'aval. Les teneurs en TCE sont inférieures à 5 μg/l. Moins de 10 μg/l sont également observés pour les cis 1,2 DCE et CV au droit du site et en aval.

Dans la nappe de la craie : les panaches en PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV sont pratiquement inexistants dans la craie.

Dans le cadre de ce scénario, caractérisé par un maintien de conditions de déchloration intensive et une masse sorbée de PCE et de TCE au droit de la source de l'ordre de 90 t au moment de l'inactivation du terme source, l'abaissement des teneurs en éthènes chlorés (dans les alluvions grossières et dans la craie) jusqu'à moins 10 μg/l nécessite trente ans. Le temps de résorption de la pollution déduit de ce scénario doit être considéré avec prudence dans la mesure où :

- les coefficients de retard, considérés pour les alluvions grossières, ont été estimés à partir de données de la littérature, et non de mesures de terrain,
- la masse de PCE présente à l'état sorbé dans le modèle au départ du scénario (2001) est dix fois plus forte que la masse observée sur site.

4.4.4 Conséquence d'une augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines

Ce scénario étudie l'impact éventuel d'une augmentation des teneurs en nitrates dans le milieu souterrain sur l'extension des panaches ; cette augmentation envisagée sur les décennies à venir est à associer aux pratiques agricoles. L'augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines est donc simulée selon le scénario présenté figure 101.

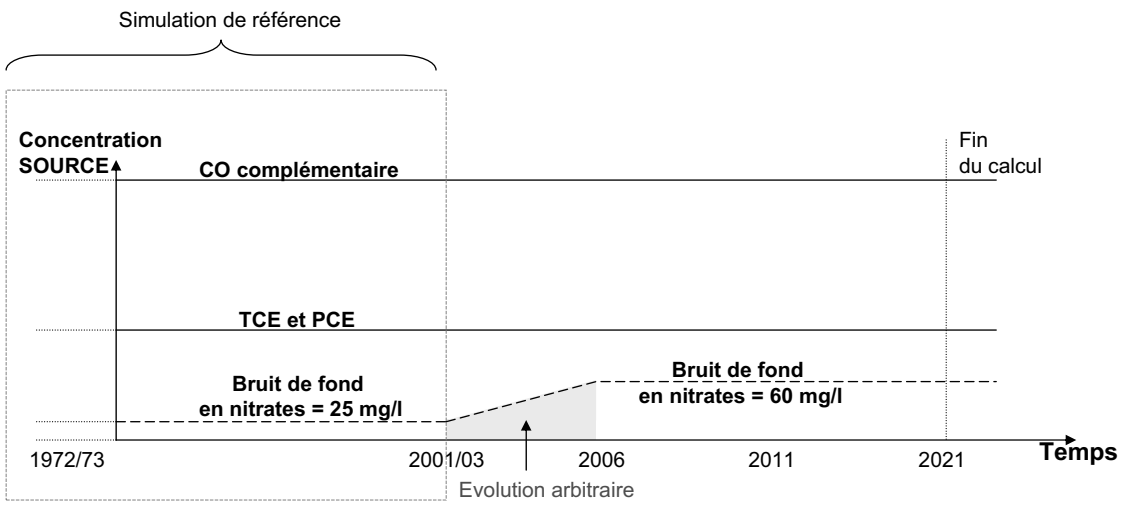


FIG. 101 – *Descriptif du scénario d'augmentation du bruit de fond en nitrates*

Le calcul de transport réactif 1970-2001 a donc été prolongé, dans une configuration de source de CO complémentaire et d'éthènes chlorés inépuisable, en considérant une augmentation accélérée de la concentration du bruit de fond en nitrates de 25 mg/l à 60 mg/l sur 5 ans à partir de 2001, suivi d'un maintien à 60 mg/l lié à une maîtrise des rejets nitrés agricoles. L'augmentation joue tant sur la source en nitrates dans les eaux souterraines (alluvions et craie) à la limite amont et par les apports latéraux depuis les coteaux, que sur la teneur en nitrates de l'Orge quand elle s'infiltre dans la nappe. Le calcul est réalisé jusqu'à 2021.

L'augmentation de la teneur en nitrates est rapidement transmise à l'ensemble du modèle du fait des multiples zones d'alimentation présentes. La simulation montre un impact significatif de l'augmentation de la teneur en nitrates sur les panaches d'éthènes chlorés transférés à l'aval :

dans la nappe des alluvions, une légère diminution du panache anaérobie est observée et induit une augmentation des concentrations en PCE et TCE transférées en aval, au niveau de la chute du moulin, d'un facteur trois. Les teneurs en cis 1,2 DCE augmentent légèrement au Nord-Est du site (car la cinétique de dégradation par oxydation du cis 1,2 DCE en milieu aérobie est, dans le modèle, plus lente que la cinétique de déchloration réductive en milieu anaérobie). Le panache de CV reste inchangé.

Dans la nappe de la craie, la diminution de l'extension du panache anaérobie est plus importante et une forte augmentation des teneurs en éthènes chlorés est observée. Quelques dizaines de mg/l de PCE et de TCE sont observés au droit du site, 5 mg/l pour chacun des composés à la frontière du site et 300 μg/l en aval lointain. On observe une légère augmentation des teneurs en cis 1,2 DCE dans la craie. Le panache de CV reste inchangé.

Ainsi, l'augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines a un effet néfaste effectif sur l'état de la contamination, prépondérant dans la nappe de la craie : la quasi-disparition du panache anaérobie favorable à la déchloration réductive des éthènes chlorés dans la craie est associée à une augmentation importante des concentrations en PCE et TCE. Bien que l'augmentation de la teneur en nitrates ait un effet relativement peu visible sur le panache de CO et l'extension du panache réduit dans les alluvions, l'impact sur le transfert des éthènes chlorés en aval est également significatif.

4.4.5 Conséquence d'un tarissement anticipé de la composante carbone organique naturellement oxydable de la source

On souhaite apprécier, au moyen de ce scénario, l'impact d'un retour du milieu redox à un état aérobie sur les transferts polluants à l'aval du site, en référence à une erreur possible d'évaluation de la quantité de carbone organique oxydable en milieu aérobie dans la source en place. Cette erreur pourrait être liée, par exemple,

- à une mauvaise estimation de la masse de COT en place ou du rapport $\frac{DCO}{DBO}$,
- à une évolution dans le temps de ces paramètres différente des hypothèses considérées...

Le transfert des PCE et TCE en milieu aérobie est donc simulé selon le scénario présenté figure 102.

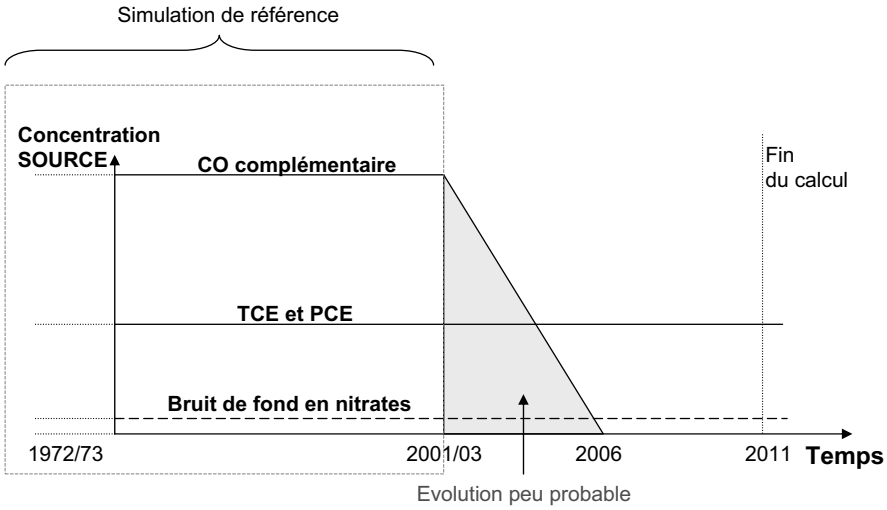


FIG. 102 – *Descriptif du scénario de transfert des PCE et TCE en milieu aérobie*

Le calcul 1974-200l a été prolongé en considérant les hypothèses suivantes :

- le tarissement linéaire de la source de carbone organique facilement oxydable sur cinq ans, à partir de 2001,
- le maintien de l'émission de la source en éthènes chlorés, qui doit progressivement migrer dans un milieu poreux devenant aérobie.

La simulation de ce scénario apporte les informations suivantes :

vitesse du retour à l'état aérobie sur le site :

- dans la nappe des alluvions : au droit de la source, on observe un retour à la valeur bruit de fond en Ae^- quasiment complet au bout des 14 années de calcul. Cinq années sont nécessaires après l'inactivation de la source de CO pour observer un retour du milieu à l'état aérobie/μaérobie à proximité de la berge de l'Orge Nord au droit de la zone source (du fait de la présence de CO sorbé). Le retour à l'état aérobie/μaérobie est retardé de quelques années supplémentaires pour les zones les plus anaérobies.
- dans la craie : le retour à l'état aérobie/μaérobie est observé au bout de trois ans au droit de la zone la plus anaérobie du site.

Evolution des teneurs en éthènes chlorés : l'augmentation des teneurs en éthènes chlorés débute au retour de la zone source à l'état aérobie/μaérobie, de par la conception du modèle. L'augmentation est rapide et significative. Les panaches de PCE et TCE prennent la forme des panaches de chlorures observés actuellement, avec, dans les alluvions, des maxima de concentrations plus centrés sur le site. Cis 1,2 DCE et CV disparaissent rapidement du milieu. Au bout de 13 ans de calcul,

- dans la nappe des alluvions : des concentrations de plusieurs centaines de mg/l de PCE et de TCE sont observables sur une grande partie de la source, et plusieurs centaines de μg/l sont observés en aval lointain. Elles ne sont pas encore stabilisées à la fin du calcul.
- dans la craie : les concentrations atteignent plusieurs dizaines de mg/l au droit du site et quelques mg/l en aval lointain.

L'impact d'un tarissement imprévu de la composante CO oxydable de la source a un effet catastrophique sur le devenir des éthènes chlorés. Ceci motive la réalisation d'investigations complémentaires sur le site pour caractériser de manière plus approfondie le CO en place.

4.4.6 Conséquences d'un détournement du bras Nord de l'Orge

Lors des travaux d'excavation des fûts et des terres réalisés en 1993, l'Orge Nord a temporairement été détournée dans son ancien lit (le bras Sud), de manière à ce qu'il contourne le site et ne risque pas de provoquer la rupture de la digue maintenant l'Orge (les travaux risquaient de la mettre à nu) et d'inonder le site. Les travaux de détournement avaient alors été limités à une partie des débits de l'Orge, par la mise en place d'un batardeau en palplanches en amont du bief d'alimentation du moulin (voir figure 103). Depuis, un arrêté préfectoral en date du 13 septembre 1993 a prescrit à l'ADEME de faire réaliser des travaux d'aménagement visant à pérenniser ce détournement [4].

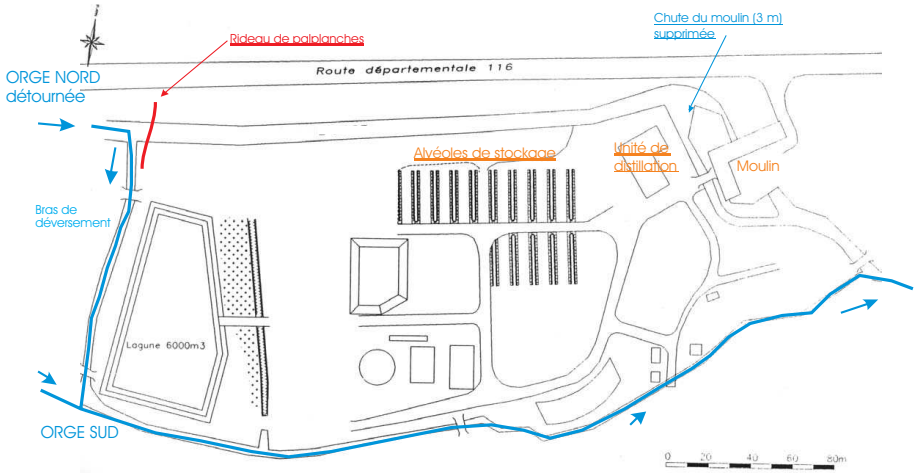


FIG. 103 – *Configuration du détournement de l'Orge lors des travaux d'excavation (1993)*

Comme nous l'avons vu précédemment, le transfert des polluants vers l'aval, dans les nappes des alluvions et de la craie, est très tributaire des échanges nappes-rivière au niveau du bras Nord de l'Orge. La suppression du canal de l'Orge Nord et de la chute d'eau du moulin peut

[4] Celui-ci pourrait poser des problèmes d'inondation et d'envasements.

peut-être constituer la méthode la plus efficace pour diminuer l'apport d'oxygène et de nitrates au niveau de la source de pollution, et par la même limiter le transfert des polluants vers l'aval. Le flux d'eau apporté par la rivière vers les nappes a plusieurs effets :

1. l'Orge étant une rivière oxygénée, l'infiltration de l'eau de l'Orge dans la nappe alluviale contribue à ralentir l'établissement du régime réducteur propre à la réduction des éthènes chlorés,
2. l'infiltration de l'eau de l'Orge dans la nappe des alluvions contribue également à un effet "de chasse" du panache de carbone organique vers le Sud de la vallée, qui décale d'autant le panache réduit,
3. l'infiltration de l'eau de l'Orge dans la nappe des alluvions et de la craie augmente le transfert des solutés (polluants et oxydants confondus) des alluvions vers la craie.

Certains effets probables du détournement étant plutôt antagonistes (point numéro 3), il est intéressant d'évaluer l'impact de la suppression du canal par la modélisation. L'objet du présent scénario est donc d'évaluer l'impact d'un détournement définitif du bras Nord de l'Orge vers son ancien lit sur l'atténuation naturelle de la contamination dissoute émise dans les aquifères.

L'état de la contamination simulé pour 2001/03 a ainsi été prolongé sur 15 ans, sur la base d'un nouveau champ de vitesses dans le milieu poreux, caractéristique de la configuration hydraulique "Orge détournée" de 1993 (voir figure 104).

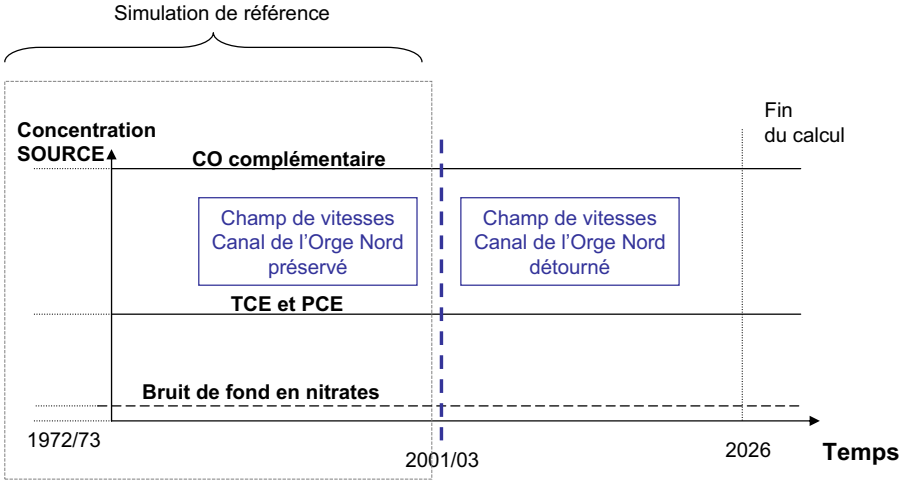


FIG. 104 – *Descriptif du scénario de détournement de l'Orge*

A l'issue du calcul :

le panache anaérobie dans les alluvions s'oriente progressivement dans l'axe de la vallée (en aval du moulin, la majeure partie du panache réduit se trouve alors au Nord du cours d'eau de l'Orge). La stabilisation du panache nécessite cinq ans.

Le panache anaérobie dans la craie est d'extension moindre du fait d'un transfert de CO globalement plus faible.

Les fortes concentrations en éthènes chlorés dans les alluvions ont peu évolué sur la majeure partie du site (0,1 μg/l à 1 mg/l en PCE ou TCE observables) mais les fortes

concentrations au droit de la partie Est de la berge Nord et la chute d'eau n'existent plus. Le panache en PCE et TCE est quasiment inexistant en aval proche du site, mais quelques dizaines de μg/l sont encore présents en aval plus lointain. De fortes concentrations persistent le long de la berge de l'Orge Nord, au Nord-Ouest du site. Une légère augmentation des concentrations en PCE ou TCE (quelques mg/l) est observée à l'Ouest du site, le long du bras de déversement. Les panaches en cis 1,2 DCE et CV évoluent peu.

Les concentrations en éthènes chlorés dans la craie diminuent, du fait d'un transfert moindre en provenance des alluvions, et malgré la diminution de l'extension du panache anaérobie favorable à la déchloration (les teneurs en PCE et TCE simulées sont inférieures à 5 μg/l). Les teneurs en cis 1,2 DCE et CV diminuent dans une moindre mesure.

Le détournement de l'Orge vers son ancien lit paraît donc ici une solution satisfaisante pour réduire le transfert des éthènes chlorés vers l'aval dans les nappes des alluvions et de la craie. Nous soulignons néanmoins que l'équilibre simulé dans la nappe de la craie entre le panache anaérobie et les éthènes chlorés, très favorable dans le cas présent, est fortement conditionné par des relations alluvions-craie mal connues. Ainsi, ces résultats sont à considérer avec prudence dans la mesure où la configuration plus défavorable observée dans le cadre du scénario d'augmentation des teneurs en nitrates (où la taille du panache anaérobie diminue dans une plus grande mesure que le transfert des éthènes chlorés des alluvions vers la craie) pourrait potentiellement se produire sur la base d'autres hypothèses.

4.5 Apports du cas d'application

En dépit des incertitudes qui peuvent limiter la portée des résultats obtenus sur le site de Sermaise (abordées en détail § 4.6, page 230), ce cas d'application fournit néanmoins des informations importantes en termes de :
- caractère opérationnel du modèle proposé,
- compréhension du comportement du site et d'orientation pour sa gestion future.

4.5.1 Opérationnalité du modèle simplifié proposé

Le modèle reproduit, dans la configuration actuelle du système, globalement les neuf panaches caractérisant les éthènes chlorés et les composés conditionnant leur atténuation :
- PCE, TCE, cis 1,2 DCE, CV et chlorures produits par déchloration, mais aussi
- CO_b et CO_{db}, Ae^- et carbone minéral produit par dégradation,

pour les deux aquifères des alluvions et de la craie. De plus, l'ordre de grandeur des paramètres d'atténuation utilisés (des cinétiques de dégradation tout particulièrement) est acceptable comparativement aux données de terrain et de la littérature.

Cette cohérence dans les résultats, d'un part, conforte la validité de la conceptualisation des mécanismes qui est à la base de la formulation du modèle simplifié, et d'autre part, semble montrer qu'il est possible de modéliser des phénomènes assez complexes sur la base du panel de données relativement ténu propre au site pollué réel.

Les paramètres d'atténuation sont obtenus sur la base d'hypothèses conceptuelles parfois incertaines et sont donc peu fiables tant que ces hypothèses ne sont pas confirmées ou infirmées. Ils ont, malgré tout, plus de sens que ceux calibrés dans le cadre d'un modèle monopolluant (voir

§ 4.5.2 suivant) ou "monofamille" (voir § 4.5.3), qui représentent respectivement uniquement l'éthène chloré père, ou la famille des éthènes, avec une prise en compte indirecte du rôle du carbone organique oxydable.

Par ailleurs, dans le cadre du cas d'application de Sermaise, il n'y avait pas suffisamment de données disponibles pour permettre la modélisation du comportement transitoire saisonnier hydraulique et chimique des deux aquifères et apprécier son impact sur l'état de contamination. S'il s'avère, à l'avenir, que ce comportement transitoire joue un rôle important sur le transfert des polluants et que sa modélisation est jugée suffisamment étayée et pertinente, le modèle proposé est opérationnel pour un tel exercice.

4.5.2 Importance de la représentation des produits de déchloration

Le modèle proposé permet, contrairement à un modèle monopolluant,

1. *de simuler les zones d'apparition possible du chlorure de vinyle (CV)*, qui est l'un des composés les plus critiques en terme de risques. En effet, lorsque le CV est en partie transmis vers l'aval, et que la compréhension des modes d'apparition et de disparition du composé n'est pas confirmée par une modélisation mécaniste, la tendance serait d'adopter une position excessivement sécuritaire du point de vue de la gestion du site et de son impact sur le voisinage. Une compréhension plus aboutie des mécanismes peut peut-être participer à des choix plus proportionnés.
2. *De mieux contraindre l'intensité globale de la déchloration* du fait de la représentation des chlorures.

4.5.3 Importance de la zonation redox dynamique

Dans le contexte du site de Sermaise, la représentation d'une zonation transitoire de l'environnement redox joue un rôle primordial pour la bonne reproduction du transfert des polluants.

A contrario, la zonation de la dégradation supposée fixe dans le temps est une hypothèse plus souvent utilisée dans les modèles d'atténuation des solvants chlorés, pour ses avantages indéniables :

– les composés CO, Ae^- ne sont pas modélisés, ce qui diminue les temps de calcul,
– le nombre de zones à dégradation différentes pouvant être imposées n'est pas limité,

pourtant, elle présente des inconvénients majeurs. En effet, l'évolution transitoire des conditions redox n'est pas représentée, il n'y a donc pas de possibilité :

de vérifier la validité de l'approximation de zonation redox fixe utilisée,

d'évaluer l'impact de variations hydrauliques transitoires (saisonnières ou d'origine anthropique, liées, par exemple, à la mise en oeuvre de solutions de réhabilitation actives) sur l'extension du milieu anaérobie, la capacité de déchloration et donc sur l'intensité du transfert de polluants à l'aval du site,

d'apprécier la pérennité des conditions redox sur le long terme à partir des cinétiques d'épuisement des composantes éthènes chlorés et du carbone organique complémentaire de la source et des masses en place estimées.

De plus, la justesse de la zonation de l'intensité de la déchloration imposée est conditionnée par la précision des données de terrain : le tracé de la zonation redox dans les zones non

investiguées sur le terrain est plus incertain que sa simulation mécaniste sur la base d'un comportement hydraulique des nappes et d'une distribution de CO assez bien maîtrisés, et d'un calage concordant avec les informations ponctuelles disponibles.

4.5.4 Devenir possible de la contamination du site Gerber

A l'issue des travaux de modélisation présentés précédemment, différentes caractéristiques comportementales importantes en terme de gestion future du site sont à souligner :

- l'identification de voies possibles de migration préférentielle des éthènes chlorés vers l'aval, au Nord-Est et au Sud-Ouest du site, dans la craie et dans les alluvions,

- la mise en évidence d'une forte sensibilité des panaches de la craie et des alluvions aux apports en provenance des coteaux et à la recharge qui a lieu au niveau du bras Nord de l'Orge et de la chute d'eau du moulin, qui conditionnent le transfert de CO complémentaire et d'oxydants vers les alluvions et vers la craie, la superposition des nitrates avec la source de solvants chlorés et donc le transfert des éthènes chlorés vers l'aval,

- l'éventualité d'une déchloration massive des solvants chlorés sur le site et d'un épuisement rapide de la source d'éthènes chlorés, si les hypothèses de travail à la base du modèle sont validées (et, en particulier, si la cinétique de dissolution ou la dégradabilité du carbone organique de la source ne deviennent pas à l'avenir insuffisantes pour le maintien d'un panache réduit et donc pour la déchloration des éthènes).

Si les hypothèses de travail considérées s'avèrent valides [5], on serait donc dans une configuration d'atteinte d'un régime quasi-permanent pour la source et les panaches dans les nappes des alluvions grossières et de la craie, avec une émission massive d'éthènes chlorés sous forme dissoute dans les aquifères, dont la majeure partie serait dégradée, et une proportion mineure transmise vers l'aval. Cette dernière est actuellement relativement impondérable (par le calcul) du fait du manque d'observations sur le transfert des polluants au niveau de l'Orge Nord et de la chute d'eau caractérisant le site à l'état non perturbé et sur l'impact éventuel des fluctuations saisonnières du régime des écoulements sur ce transfert.

Cet état de fait justifie les restrictions d'usage préconisées par l'EDR voire leur réactualisation.

Le cas de figure d'une résorption possible de la source (sorbée ou DNAPL) d'éthènes chlorés, voire des autres solvants présents, d'ici quelques dizaines d'années peut fortement influer sur le temps nécessaire à la restauration du site puisqu'une fois que les solvants chlorés sont épuisés, la dégradation et la régression du panache et de la source de carbone organique complémentaire restante (en partie constituée de BTEX) peut être accélérée en favorisant activement l'oxydation par injection d'oxydants (permanganate, ions ferreux ou peroxyde d'hydrogène).

Par ailleurs, d'ici l'épuisement de la source de solvants chlorés, il est envisageable de limiter activement le transfert des éthènes chlorés vers l'aval du site et les risques induits. Une solution serait de favoriser l'extension du panache à l'état réduit dans les alluvions et dans la craie au niveau des lignes de fuite des éthènes chlorés identifiées (au droit de la chute d'eau du moulin

[5] Estimation de la composition et de la masse de la source en place, perméabilité des alluvions et rythme de dégradation.

tout particulièrement) pour maintenir les panaches d'éthènes chlorés en milieu anaérobie sur la distance nécessaire à la dégradation complète des PCE et TCE. Cette configuration peut être mise en place par le détournement de l'Orge (si l'absence d'impact sur le transfert des éthènes chlorés dans la nappe de la craie est avérée) ou l'injection de donneurs d'électrons (hydrogène, mélasse) au droit des zones à l'état aérobie situées à proximité de l'aval hydraulique de la source.

L'aspect positif de la solution propre au transfert des éthènes chlorés doit être pondéré avec l'augmentation probable de l'extension du panache de benzène sur la distance correspondant au décalage de la frontière aérobie du panache (le benzène se dégrade peu en milieu anaérobie, mais bien en milieu aérobie).

4.6 Limites de la démarche propres à l'état actuel des connaissances sur le site Gerber

Bien que la simulation de la contamination du site de Sermaise soit relativement satisfaisante, la portée des conclusions que l'on peut en tirer, en terme de gestion du site pollué, doit être faite de façon prudente, car la modélisation est réalisée sur la base d'hypothèses de travail parfois lourdes concernant

- la représentativité sur le long terme des distributions en polluants et de l'environnement redox utilisées pour caler la simulation 1974-2001 en régime permanent (l'hypothèse de calcul en régime hydraulique permanent est, *a contrario*, considérée comme acceptable, voir § 3.1.3, page 174),
- l'estimation *a priori* de l'intensité de la déchloration des éthènes chlorés.

4.6.1 Représentativité sur le long terme de l'état 2001/03 observé pour les panaches et l'environnement redox au droit de la source

Le site a été, du fait des fouilles d'investigations réalisées sur le source en 2000-01, partiellement déstabilisé, ce qui a eu des conséquences probables sur le transfert de pollluants à l'aval. Dans la mesure où l'on ne connaît que peu le niveau de contamination caractérisant les aquifères avant le début des perturbations, *l'impact des travaux n'est pas quantifiable et il s'avère ainsi difficile d'apprécier la représentativité des teneurs en polluants mesurées par la suite sur le moyen à long terme*. Or, le modèle est calé

- d'une part, sur les distributions 2001/03 des polluants dans les eaux souterraines, considérées comme instables du fait de la perturbation de la source ;
- d'autre part, sur une connaissance quasi-instantanée de l'environnement redox (qui conditionne en grande partie le transfert polluant à l'aval) acquise suite aux fouilles,

et qui sont peut-être peu représentatives de l'état de la contamination sur le long terme. *L'impact des variations saisonnières de l'hydraulique du site sur la source et le transfert polluant (en particulier au niveau de la chute d'eau du moulin), suivi sur la période instable 2001-03, est également peu connu.*

L'incertitude sur les données de calage du modèle se reporte sur la quantification de l'atténuation naturelle et l'EDR en partie réalisées sur la base de ces mesures. Les travaux de modélisation ne peuvent donc pas actuellement apporter l'assurance de panaches stabilisés ou tout du moins contraints à une gamme de concentration donnée, en partie pour cette raison (l'incertitude sur l'intensité de la biodégradation, abordée § 4.6.2 suivant, y contribue également).

4.6.2 Appréciation de la biodégradation : comparaison avec les travaux de modélisation réalisés par Sogreah en 2002

Il n'existe actuellement pas de certitude sur le rythme de dégradation des éthènes chlorés et sur l'origine des chlorures observés dans les nappes en aval du site de Sermaise (en particulier sur la contribution de la dégradation des éthènes chlorés). *L'incertitude est reportée sur le renseignement de la source en éthènes chlorés imposée dans le modèle et cela a de fortes conséquences sur les conclusions possibles de la modélisation :* nous illustrons ce point en comparant les conclusions obtenues sur la base de deux démarches de modélisation différentes appliquées sur Sermaise : le modèle initialement réalisé par Sogreah en 2001/02 dans le cadre de l'appel d'offre défini par l'ADEME et les présents travaux.

Sogreah a réalisé en 2001/02, une modélisation des panaches de benzène et de (PCE+TCE) étroitement liée à l'EDR réalisée à l'époque pour le site, avec DEDALE-3D, version mono-polluant [Sogreah, 2003]. L'objectif était essentiellement de reproduire l'état de contamination observé en 2001, d'apporter des informations sur la stabilité des panaches dissous et de conclure sur la nécessité d'une réactualisation ou non de l'EDR réalisée sur la base des observations 2001. Le modèle Sogreah correspond au modèle de grande extension présenté § 3.1.1.1, page 172 et diffère du nôtre pour les points suivants :

- l'extension du modèle est plus grande, et les formations géologiques sont reproduites avec une meilleure précision car la maillage est plus raffiné (les caractéristiques hydrodynamiques des formations géologiques sont toutefois peu différentes),
- les apports en provenance des coteaux sont considérés comme négligeables et les relations nappe-rivière jouent un rôle plus important,
- un composé équivalent (PCE + TCE) est émis à partir d'une source de taille comparable, transporté, sorbé et dégradé en fonction de la localisation du polluant par rapport à une zonation de dégradation, imposée fixe et constituée de trois zones à rythmes de dégradation spécifiques.

Les principales conclusions des travaux de modélisation de Sogreah, à partir de la simulation 1974-2001 et des autres scénarios, sont les suivantes :

- compte tenu du flux de polluant émis sur la période 1974-2001 et de l'estimation quantitative de la source de PCE et de TCE, celle-ci va demeurer encore active pour plus d'un siècle.
- Dans ce cadre d'hypothèses d'une source et d'un régime hydraulique stationnaires, le panache de (PCE+TCE) est stabilisé. Les conditions de production du CV ne varient donc pas sensiblement dans le temps et dans l'espace. Dans cette configuration, il n'apparaît pas nécessaire de réaliser une réactualisation de l'EDR sur le long terme.
- Le scénario "source enlevée" montre que la régression du panache de (PCE+TCE) nécessite quelques années seulement.

L'estimation *a priori* de la biodégradation des éthènes a été réalisée différemment pour chacun des deux modèles.

Dans le modèle Sogreah :

1. les cinétiques de déchloration utilisées pour les PCE et TCE sont renseignées sur la base de valeurs moyennes publiées dans la littérature pour des observations de terrain (voir le tableau 5, page 36) : les temps de demi-vie les plus courts utilisés sont de l'ordre de 150 j.

2. La sorption a été imposée *a priori*.
3. L'intensité d'émission de la source a ensuite été calibrée pour reproduire les concentrations maximales observées sur le site en 2001.
4. La durée de vie de la source est déduite en confrontant le flux polluant calibré et l'estimation de la masse en place en 2001.

Dans le cadre des présents travaux de modélisation :

1. La sorption a été imposée *a priori*.
2. La source a été dimensionnée à partir des hypothèses selon lesquelles :
   - les maxima observés sur le site en 2002 (supérieurs à ceux de 2001), et reflètant sans doute le résultat d'une dégradation, devaient être reproduits par le modèle,
   - l'ensemble des chlorures observables au droit du site et en aval provenaient de la dégradation des solvants chlorés, et la dégradation des éthènes chlorés devait engendrer une concentration en chlorures équivalente à 30% des teneurs en chlorures observées sur le site.
3. Les constantes de dégradation des éthènes ont été calibrées, une fois la source imposée, pour reproduire la distribution des panaches observés. L'ordre de grandeur obtenu correspond à la vitesse de déchloration observée lors de l'essai colonne sur la base d'un essai de 30 jours et à la valeur moyenne publiée dans la littérature, pour les données correspondant à des essais de laboratoire (voir le tableau 5, page 36).
4. la durée de vie de la source est déduite en confrontant le flux polluant calibré et l'estimation de la masse en place en 2001 (qui est la même que celle utilisée dans le modèle Sogreah, pour le composé TCE, mais très différente pour le PCE).

Les deux méthodes aboutissent ici à une appréciation de la capacité de biodégradation et du temps nécessaire à l'épuisement de la source d'éthènes chlorés très différente : les écarts obtenus sont rapportés tableau 39.

Modèle	**Retard** alluvions fines/ grossières	**Demi-vie (j)**		**Source**		
		Min	**Max**	C_{max} source 2001 (mg/l)	Masse en place (2001)	**Durée de vie** (ans)
Monopolluant	10/10	146	1 980	2 mg/l	30 t	> 100
Multipolluant PCE	19/7	6	∞	150 mg/l	$\approx$ 58 t sorbées	source épuisée, d'après les hypothèses de sorption, quelques dizaines d'années sont nécessaires pour résorber complètement les masses sorbées
Multipolluant TCE	12/5	4	∞	150 mg/l	$\approx$ 26 t sorbées	

TAB. 39 – *Ecarts obtenus pour les paramètres d'atténuation et pour les durées de vie de la source d'éthènes chlorés selon la démarche de modélisation adoptée*

Dans la mesure où, pour les deux approches, le jeu de paramètres d'atténuation est calibré sur les distributions de concentrations observées, on peut aboutir à une reproduction des panaches observés globalement du même ordre. Du point de vue des concentrations maximales simulées (qui traduisent de façon approximative, pour une hydraulique similaire, une différence de flux de polluant), dans les zones où la source en éthènes chlorés est en milieu aérobie, la gamme de concentrations obtenue peut être plus large pour le modèle réalisé dans le cadre de la thèse, caractérisé par une source et une dégradation de plus fortes intensités. De même, au droit de la

source, les augmentations de l'intensité de la source et de la dégradation se compensent sur la période simulée (dans l'hypothèse d'une source inépuisable) mais les cinétiques d'installation et de stabilisation des panaches peuvent être différentes.
La plus forte incidence d'une erreur d'appréciation de la biodégradation des éthènes chlorés porte sur la durée de vie de la source en éthènes chlorés : elle sera d'autant plus courte que la cinétique de déchloration et donc le flux source imposé seront forts. Or, la durée de vie de la source en éthènes chlorés est un paramètre qui conditionne fortement le temps nécessaire à la restauration du site pollué, le mode de réhabilitation et les coûts induits (ceci est développé plus en détail § 4.5.4, page 229).

Il est à noter que l'on ne dispose actuellement pas, pour le site Gerber, de données de terrain suffisamment discriminantes pour trancher entre les deux approches, assez divergentes, adoptées. Ainsi, bien que l'hypothèse d'une déchloration intensive des éthènes chlorés demeure plausible pour le site Gerber (le calibrage des paramètres d'atténuation sur les distributions de concentrations observées, sur la base de 30% de chlorures générés par dégradation des éthènes, aboutit à un jeu de paramètres jugé réaliste), certaines hypothèses de la modélisation ne sont pas validées pour l'instant et les estimations déduites d'intensité effective de l'émission et de durée de vie de la source en éthènes chlorés sont encore très incertaines. Cependant, l'approche développée dans le cadre du présent travail permet de reproduire plus finement la phénoménologie de l'atténuation naturelle et des mesures de terrain adaptées (essais de biodégradation) permettraient de lever la principale incertitude sur la modélisation.

4.6.3 Rôle de réactions de ré-oxydation secondaires

Les réactions de ré-oxydation des accepteurs d'électrons réduits (tels que les sulfures précipités ou le fer dissous) ne sont pas prises en compte dans la modélisation. Il a été dit précédemment qu'elles intervenaient essentiellement à la fontière entre les zones aérobie/μaérobie et anaérobie du panache et que leur rôle n'était pas prépondérant (voir § 2.2.4, page 28).

Sur le site Gerber, de fortes teneurs en sulfates sont constatées en amont hydraulique proche de la zone source principale, qui ne sont *a priori* pas caractéristiques du bruit de fond.
Si ces sulfates proviennent la ré-oxydation juste en amont du site de sulfures précipités dans le passé, lorsque de fortes concentrations en polluants étaient présentes dans cette zone et que le milieu y était plus réducteur, ces sulfures rémanents, de par leur ré-oxydation, participent alors à la mise en place du panache réduit plus en aval. Il serait donc intéressant d'étudier de façon plus approfondie l'origine de ces sulfates, et d'envisager leur intégration dans le modèle au même titre que le CO oxydable, si la consommation d'oxydants associée s'avère significative.

4.7 Conclusion sur la crédibilité du modèle et la portée actuelle des travaux de modélisation en termes d'aide à la décision

Pour être à même d'intégrer les phénomènes de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites pollués, les décideurs ont besoin de précisions sur :

1. l'état actuel de stabilité des panaches et la gamme de variation potentielle des concentrations, associée aux fluctuations saisonnières ou d'instabilité "naturelle" [6] de la source, pour connaître les niveaux d'exposition aux endroits récepteurs,

[6] Rupture d'une poche de pollution ou percement de fûts.

2. la pérennité des conditions d'atténuation naturelle des polluants actuellement observées et le temps nécessaire à la restauration "naturelle" du site,
3. les solutions jugées les plus satisfaisantes pour la gestion à venir du site, dont l'étude est conditionnée par la maîtrise des deux premiers points.

La simulation multipolluant de la contamination sur le site Gerber sur la période 1974-2001 aboutit à la reproduction relativement satisfaisante de l'état du site observé en 2001/03 et permet d'apporter des informations concrètes :

- la compréhension de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sur le site est améliorée. On a pu montrer, sans pour autant l'avérer, que les caractéristiques de la contamination étaient compatibles avec une déchloration massive des éthènes chlorés sur le site et que les panaches, dans l'hypothèse d'une source et d'un régime d'écoulement stationnaires, étaient relativement stabilisés. L'Orge Nord canalisé et la chute d'eau, présents au Nord-Est de la zone zource, semblent avoir un effet important sur le transfert des éthènes chlorés dans les nappes des alluvions et de la craie, car ils maintiennent une partie de la source et des panaches en milieu oxydant.
- Il semble également, d'après les scénarios prédictifs simulés, que la composition observée de la source soit favorable au maintien des conditions de dégradation actuelles jusqu'à l'épuisement du réservoir d'éthènes chlorés. Un épuisement plus rapide que prévu de la source en carbone organique naturellement oxydable sur le site serait cependant très nuisible.
  L'augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines a un impact globalement moindre sur l'état de la contamination, mais peut engendrer l'augmentation des teneurs en éthènes chlorés transférées dans la nappe de la craie.
  Le détournement de l'Orge Nord dans son ancien lit peut être la solution la plus facile à mettre en oeuvre [7] pour limiter le transfert des éthènes chlorés vers l'aval. La solution doit cependant faire l'objet d'études complémentaires pour démontrer son innocuité sur l'état de contamination de la nappe de la craie ou proposer des méthodes actives pour compenser le passage de la nappe de la craie à un état plus oxydé au droit de la source (injection de mélasse...).

Pourtant, compte tenu des incertitudes sur les données de base du modèle, la conceptualisation du site et les résultats obtenus peuvent néanmoins s'avérer, à l'avenir, peu compatibles avec le comportement réel du site sur le long terme.

Pour fournir des informations valides aux décideurs, un suivi complémentaire *sur le moyen terme* de la variabilité saisonnière de la qualité de l'eau (au droit de la source et des panaches) et des relations hydrauliques alluvions-craie au droit du site, ainsi que de nouvelles investigations sur la source (dont des essais de biodégradation *in situ* ou en laboratoire) sont nécessaires pour lever les incertitudes concernant :

1. **le risque en aval**
   il est nécessaire de préciser :
   - l'état globalement stationnaire de la source et des panaches et l'extension des panaches polluants caractéristique du site à l'état non-perturbé,
   - les possibles variations du transfert des polluants au niveau des berges de l'Orge Nord et de la chute d'eau, associées aux fluctuations saisonnières du régime des écoulements,
   - les teneurs en éthènes chlorés à l'Ouest du site qui, de par sa position d'amont hydraulique, présente un risque de fortes concentrations,

[7] Sous réserve que les risques d'inondation et d'envasement associés soient maîtrisés.

2. **le taux d'émission de la source**
   il est nécessaire de préciser :
   – l'ordre de grandeur des cinétiques de déchloration réductive atteint sur le site,
   – la caractérisation de la perméabilité des alluvions grossières,
   – la caractérisation de la sorption des éthènes sur les alluvions par essais *batch*,
3. **la masse et la composition de la source en place**
   il est nécessaire de préciser :
   – la composition complète des sols en solvants chlorés (une quantification précise [8] de la masse de (m)éthanes chlorés en place est nécessaire pour préciser la contribution des éthènes chlorés dans l'apparition des chlorures),
   – la caractérisation du carbone organique présent dans les eaux *et les sols* du site (DBO_{ultime}, DCO et COT) et du carbone minéral d'origine organique,
   – la faible teneur en PCE dans la source,

et ainsi confirmer ou infirmer les conclusions présentées ci-dessus, et juger de la nécessité d'une réactualisation du modèle.

Il est à noter que l'observation d'un comportement transitoire des nappes, de la source et de la rivière sur le long terme ne garantit pas la faisabilité d'une modélisation transitoire des écoulements et du transport. En effet, aux fluctuations hydrodynamiques des deux nappes peuvent être associés d'autres effets divers, antagonistes et mal compris, qui peuvent rendre la conceptualisation du comportement de la source et des panaches difficile. Ainsi :
– en hautes eaux, le lessivage de la source, la dilution, l'apport en oxydants, et la captivité de la craie augmentent en parallèle et la température diminue ;
– en basses eaux, la température de l'eau et l'état de réduction du milieu augmentent, la sorption et la dilution sont moindres.

De plus, pour rester en cohérence avec la démarche préconisée par le BRGM/CNRSSP (qui restreignent le champ d'application de l'atténuation naturelle contrôlée uniquement aux sites caractérisés par une source stable et ne générant pas de risques pour la santé), il serait nécessaire d'envisager, dans le cadre d'une mise en oeuvre de l'atténuation naturelle sur ce site,
– un suivi lourd du site (du niveau d'une solution de traitement) et, en prévention d'une déstabilisation importante de la source, des études de conception de solutions d'urgence, au cas où la source de CO viendrait à s'épuiser plus rapidement que prévu,
– un éventuel couplage de la solution d'atténuation naturelle contrôlée avec la mise en oeuvre de méthodes de dépollution actives, de manière à garantir un niveau de pollution en aval du site, dans l'air et dans l'eau, qui soit compatible avec les seuils de concentration gouvernés par les usages.

Le modèle développé peut servir au dimensionnement d'un programme de suivi ou à la conception de solutions de dépollution actives respectueuses de la biodégradation en place.

[8] Elle n'est actuellement pas déterminée car les seuils de détection lors des analyses des sols-source ont été relevés jusqu'à 10 g/kg pour ces composés.

Conclusion générale

L'atténuation naturelle des éthènes chlorés doit, dans certains cas, être prise en compte dans le cadre de la gestion de sites pollués réels, du fait de son potentiel auto-nettoyant et/ou toxique. Les réponses à apporter lors de son étude sont multiples : zone d'apparition du chlorure de vinyle, état de stabilité de panaches, gamme de variation potentielle des concentrations associée, quantification des phénomènes de dégradation, pérennité des conditions d'atténuation naturelle, temps nécessaire à la restauration "naturelle" d'un site, sensibilité des panaches aux facteurs environnementaux...

Les mécanismes de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sont complexes ; nous avons pu voir que des moyens techniques et scientifiques sophistiqués existent pour une telle étude, mais s'avèrent peu accessibles du fait des contraintes de planification et de prise de décision propres au contexte de la gestion de sites pollués.

Méthodologie proposée

Un modèle de transport multipolluant réactif simplifié, compromis entre la technique et les projets, a donc été proposé pour quantifier l'atténuation naturelle des éthènes chlorés sur les sites pollués réels, dans le contexte de source de contamination "mixte" éthènes chlorés et carbone organique complémentaire oxydable.

Il est initialement basé sur le système de modélisation des écoulements et du transport de soluté DEDALE-3D, a été porté en mode multipolluant, et un module chimique ajouté et couplé au transport. Conformément aux préconisations françaises, l'atténuation naturelle est représentée de manière globale et les principaux facteurs environnementaux (impacts anthropiques compris) sont pris en compte. Ainsi, dans le cadre d'une application aux éthènes chlorés, le modèle proposé permet

la prise en compte du rôle prépondérant du panache réduit sur la biodégradation des éthènes. Celui-ci est modélisé de façon mécaniste :
- le carbone organique oxydable complémentaire aux éthènes chlorés est représenté, de manière globale, par deux fractions de dégradabilité différente, renseignées sur la base des paramètres capacitifs COT, DCO et DBO. Il est transporté et dégradé dans le modèle, ce qui permet de simuler la consommation des oxydants O_2 et NO_3^- et de déduire la dynamique spatiale et temporelle des deux zones favorables ou défavorables à la dégradation des PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV.
- Les rythmes de dégradation sont fonction de l'appartenance à l'une des deux zones. La simulation de la production des chlorures et du carbone minéral par la dégradation des éthènes chlorés et du CO permet le calibrage des cinétiques réactionnelles.

Cette approche, supérieure à l'emploi de zones de dégradation fixes, permet de simuler correctement les évolutions temporelles de la contamination (l'évolution de la composition chimique de la source ou du milieu encaissant en particulier) ainsi que les modifications d'écoulement, et, par là même, d'apprécier la pérennité de l'atténuation naturelle.

La représentation fidèle de la dilution et de l'alimentation en oxydants, mécanismes conditionnant en premier lieu l'atténuation, grâce aux fonctionnalités initiales de DEDALE-3D, qui permet la simulation de configurations d'écoulements et de transport complexes.

La bonne représentation de la variabilité des vitesses de dégradation des éthènes chlorés et du carbone organique : les réactions chimiques simulées sont cinétiques et une formu-

lation de Monod de type “Minimum”, approchée au premier ordre, est intégrée au module chimique pour la prise en compte des facteurs limitants éventuels.

La représentation individuelle des PCE, TCE, cis 1,2 DCE et CV, voire d’autres composés si nécessaire.

De nombreuses simplifications ont été réalisées de manière à limiter le nombre de paramètres non renseignés par des données de terrain et au final mieux contraindre les paramètres de calibrage d’intérêt. La simplification dont l’incidence est la plus forte est la globalisation des états redox de ferro-, sulfato-réduction, et de méthanogenèse, qui implique que :

- la variabilité des distributions de concentrations observées ne pourra pas forcément être reproduite par le modèle,
- la capacité prédictive du modèle est limitée.

Le modèle proposé est, en conséquence, d’un niveau de complexicité intermédiaire entre celui des modèles biogéochimiques et des modèles dits de “biodégradation” monofamille ou monopolluant. Comparativement aux modèles biogéochimiques, le modèle de biodégradation est proportionné aux enjeux propres au contexte courant de gestion de site pollué : il permet de représenter relativement correctement les mécanismes d’atténuation, tout en étant adapté aux données de terrain disponibles et à une utilisation en ingénierie.
L’écriture du module chimique est générale, la délimitation des deux plages peut être quelconque et opérationnelle pour d’autres schémas réactionnels propres à la biodégradation d’hydrocarbures d’origine pétrolière ou de (m)éthanes chlorés. De plus, le système de modélisation DEDALE-3D peut, de part ses fonctionnalités (du domaine de l’hydraulique, mais aussi du génie-civil), aider à la conception de solutions de dépollution actives respectueuses d’une biodégradation en place.

Enseignements sur Sermaise

La méthodologie proposée a été appliquée sur la contamination observée sur le site orphelin Gerber, à Sermaise (Essonne), pour évaluer si l’ensemble des approximations faites permet oui ou non de rendre compte des observations.

La contamination est de grande ampleur, ancienne. La source polluante présente sur le site est de type mixte, très hétérogène et n’est pas complètement déterminée. L’exploitation des données disponibles met en évidence une atténuation importante du carbone organique (dont les éthènes chlorés) au droit du site Gerber, avec un rôle prépondérant de la dégradation.

Le site Gerber est caractérisé par une hydrogéologie complexe (alluvions, craie, fracturation, rivière, canal et chute d’eau du moulin) qui permet de tester l’intérêt d’une représentation détaillée de l’hydrodynamique. Il est également caractérisé par un degré d’investigation et d’instrumentation relativement proportionné à son impact sur l’environnement qui correspond bien au cadre classique de site pollué réel souhaité pour tester le modèle.

Une grande partie des connaissances acquises sur le fonctionnement du site de Sermaise au cours des vingt dernières années ont été intégrées dans le modèle. Les données hydrogéologiques constituent une base assez solide pour la modélisation de l’écoulement. Par contre, les paramètres de transport réactif sont parfois renseignés sur la base d’informations plutôt ténues.
De fortes hypothèses pèsent sur la modélisation du transport réactif :

- la simulation du transport réactif est réalisée sur la base d'un régime hydraulique et d'une source permanents et l'évolution passée de l'émission de la source n'est pas modélisée,
- on considère que tous les chlorures dissous observés sur le site proviennent de la dégradation de solvants chlorés et qu'une proportion de 30% des chlorures dissous observés dans les panaches provient de la dégradation des éthènes chlorés.

Le calage hydrodispersif préalable du modèle numérique sur les panaches de chlorures observés a permis d'améliorer la représentation des relations entre les aquifères des alluvions et de la craie et des relations nappes - rivière.

La simulation de la contamination sur la période 1974-2001 aboutit à la reproduction relativement satisfaisante de l'état du site observé en 2001/03, sur la base de paramètres d'atténuation jugés cohérents. L'efficacité de l'atténuation naturelle simulée a été quantifiée. Différents scénarios d'évolution du site, en fonction des hypothèses sur la source, l'évolution du milieu, ou certaines hypothèses de modifications des écoulements ont été modélisés.

Le cas d'application a finalement montré le caractère opérationnel du modèle proposé et fournit des apports concrets en matière :

de compréhension de l'atténuation des polluants sur le site : on a pu montrer, sans pour autant l'avérer, que les caractéristiques de la contamination étaient compatibles avec une déchloration massive des éthènes chlorés sur le site et que les panaches, dans l'hypothèse d'une source et d'un régime d'écoulement stationnaires, étaient relativement stabilisés et très sensibles aux relations nappe - rivière. En effet, l'Orge Nord canalisé et la chute d'eau, présents au Nord-Est de la zone zource, semblent avoir un effet important sur le transfert des éthènes chlorés dans les nappes des alluvions et de la craie, car ils maintiennent une partie de la source et des panaches en milieu oxydant.

Et d'aide à la décision pour sa gestion : la composition observée de la source semble favorable au maintien des conditions de dégradation actuelles jusqu'à l'épuisement du réservoir d'éthènes chlorés. Un épuisement plus rapide que prévu de la source en CO sur le site serait très nuisible.
L'augmentation de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines peut engendrer l'augmentation des teneurs en éthènes chlorés dans la nappe de la craie.
Le détournement de l'Orge Nord dans son ancien lit peut être la solution la plus facile à mettre en oeuvre pour limiter le transfert des éthènes chlorés vers l'aval, mais doit faire l'objet d'études complémentaires pour démontrer son innocuité.

La portée des résultats obtenus s'avère actuellement relativement limitée par certaines incertitudes sur les données d'entrée. Néanmoins, le modèle développé paraît être un bon compromis pour la quantification pragmatique de l'atténuation naturelle des éthènes chlorés. Il démontre également la pertinence d'investigations complémentaires sur le site, de manière à quantifier le rythme effectif de la déchloration des éthènes chlorés, et caractériser la source, dans sa globalité, de façon plus approfondie. Ces investigations permettraient de valider ou infirmer les hypothèses de travail et les conclusions déduites, voire d'envisager la réactualisation du modèle.

La confirmation d'une dégradation massive des éthènes chlorés sur le site Gerber motiverait une véritable étude de faisabilité d'une mise en oeuvre de l'atténuation naturelle sur ce site, et peut être une exploitation des données collectées avec un modèle biogéochimique, d'un niveau

de sophistication plus proportionné aux enjeux.
Par ailleurs, pour rester en cohérence avec la démarche préconisée par le BRGM/CNRSSP, il serait nécessaire d'envisager, dans le cadre d'une mise en oeuvre de l'atténuation naturelle sur ce site, un suivi lourd du site et des études de conception de solutions d'urgence, au cas où le site ne se comporterait pas comme prévu.

Enseignements plus généraux

Les travaux réalisés apportent également des enseignements plus généraux en matières de reconnaissance de la contamination des sites pollués aux solvants chlorés et d'utilisation des modèles mathématiques de quantification de l'atténuation naturelle.

Dans le cadre de l'étude de la contamination mixte présente sur le site Gerber, nous avons pu observer que les teneurs maximales en éthènes chlorés à l'origine des lignes de fuite des éthènes chlorés vers l'aval étaient localisées au niveau des zones de superposition des PCE, TCE et des oxydants, c'est à dire situées à proximité de l'amont hydraulique de la source. Les flux polluants dispersés et finalement transférés à l'aval semblent être, en conséquence, décentrés de l'axe principal prévisible des panaches. Ces observations incitent donc, lors de l'étude de l'impact d'une pollution mixte en partie constituée d'éthènes chlorés, à :

1. étudier en détail le contour de la zone source correspondant à l'amont hydraulique,
2. orienter la localisation des points de suivi de qualité d'eau *aussi* selon des axes plus latéraux.

Ceci peut être généralisé aux autres molécules de la famille des solvants chlorés couramment rencontrés sur les sites pollués (chloro(m)éthanes), compte tenu de leur mode globalement similaire de biodégradation.

Les déconvenues liées à la conduite "quasi-simultanée" du diagnostic approfondi de la source et de la qualité des eaux souterraines, et de la modélisation du transfert des polluants incitent également à sensibiliser les décideurs sur deux points :

- la nécessité de la réalisation d'une reconnaissance approfondie de la qualité des eaux souterraines préalablement aux phases de travaux, de manière à apprécier le degré de pollution du milieu pour le site à l'état "naturel" et à pouvoir ensuite évaluer l'impact d'une éventuelle déstabilisation anthropique de la source,
- l'importance d'une connaissance de l'état de contamination des panaches suffisamment représentative du long terme lorsque l'on se place dans le cadre d'une démarche d'EDR non "exagérément sécuritaire" (on entend par ces termes la réalisation d'une étude de risque sur la base des maxima de concentrations relevés au droit des cibles, avec en conséquence un surdimensionnement important des mesures de réhabilitation ou des restrictions d'usage).

Il apparaît également nécessaire de sensibiliser les acteurs du domaine des sites et sols pollués à l'intérêt d'une mesure plus systématique des paramètres témoin de contamination de type capacitif (tels COT, DCO, DBO, oxygène ou nitrates) [9] lors du suivi d'une contamination : ces paramètres, de par leur coût peu élevé, ne surchargent pas les budgets alors que leur pouvoir

[9] Par analogie aux à ceux qui peuvent être mesurés dans la cadre de la production/distribution d'eau potable ou de la gestion des eaux superficielles.

intégrateur de la contamination améliore nettement la compréhension et corrélation des informations collectées lors des différentes campagnes de mesure.

Finalement, il serait intéressant que la modélisation du transport des polluants dans les aquifères, dans le cadre des dossiers liés à l'application de la réglementation sur les sites et sols pollués, fasse l'objet d'une définition précise de standards pour les services instructeurs et les bureaux d'études (on entend en ces termes la précision de critères de performance et de cadre d'utilisation des modèles existants sur le marché), comparable à ce qui existe actuellement pour l'évaluation des risques ou pour les techniques analytiques de mesure de la qualité des eaux souterraines et des sols. Ces standards permettraient, d'une part, une définition plus ciblée des exigences et du rendu et, d'autre part, une démarche harmonisée à l'échelle du territoire, plus favorable au retour d'expérience.

Bibliographie

[Aboujaoudé & Cabal, 1993] Aboujaoudé, A., & Cabal, A. 1993. *Manuel d'utilisation, Code de calcul tri-dimensionnel de l'écoulement et du transport pour les eaux souterraines, Système de Modélisation DEDALE.* Laboratoire Hydraulique de France.

[Aboujaoudé *et al.*, 1990] Aboujaoudé, A., Bonneton, M., & Usseglio, J. M. 1990. *Code de calcul tri-dimensionnel de l'écoulement et du transport pour les eaux souterraines, Système de Modélisation DEDALE.* Spécifications Techniques Détaillées. Laboratoire Hydraulique de France.

[Aboujaoudé *et al.*, 1993] Aboujaoudé, A., Jardin, P., & Pelmont, F. 1993. DEDALE : un outil d'analyse des risques induits par le stockage de déchets. *Pages 365–369 of :* Arnoult, M., Barrès, M., & Côme, B. (eds), *Géologie et confinement des déchets toxiques.* Géoconfine 93, Actes du Symposium International. Montpellier, France : A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield.

[Académie des Sciences, 2000] Académie des Sciences. 2000. *Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés.* Editions Rec et Doc. Rapport n° 44.

[ADEME, 2001] ADEME. 2001. *Les pratiques de gestion des sites pollués en France.* Connaître pour agir. Ademe Editions.

[Anderson, 1979] Anderson, M. P. 1979. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems. *Critical Reviews in Environmental Controls*, **9**(2), 97–156.

[Arneth *et al.*, 1989] Arneth, J. D., Milde, G., Kerndorff, H., & Schleyer, R. 1989. *The Landfill.* Springer-Verlag, New York, Inc. p. 399.

[Atteia & Franceschi, 2001] Atteia, O., & Franceschi, M. 2001. Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et des solvants chlorés : un état des connaissances. *Revue des Sciences de l'Eau*, **14**(4), 419–444.

[Atteia *et al.*, 2002] Atteia, O., Franceschi, M., & Dupuy, A. 2002. *L'atténuation naturelle : réactions de biodégradation majeures, modélisation et mesure à l'échelle d'un panache.* www.unece.org/operact/intersol/documents/s2f.pdf.

[Baker *et al.*, 2000] Baker, R. J., Baehr, A. L., & Lahvis, M. A. 2000. Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from mesured respiration rate. *Journal of Contaminant Hydrology*, **41**, 175–192.

[Barberis, 1990] Barberis, D. 1990 (Octobre). *Contribution à l'étude de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur les solides naturels.* Ph.D. thesis, Université René Descartes de Paris.

[Barcelona, 1997] Barcelona, M. J. 1997. Case Study : Wurtsmith Air Force Base, Michigan. *Pages 100–105 of :* US-EPA, Office of Research, & Development (eds), *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water.* EPA/540/R-97/504.

[Barthélémy & Huet, 2000] Barthélémy, F., & Huet, P. 2000 (Février). *Rapport à Madame la Ministre de l'Aménagement du territoire et de l'environnement sur le site pollué des anciens établissements Gerber à Sermaise (Essonne).* Tech. rept. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Conseil Général des Ponts et Chaussées, Mission d'Inspection Spécialisée de l'Environnement.

[Bauer *et al.*, 2001] Bauer, P., Attinger, S., & Kinzelbach, W. 2001. Transport of a decay chain in homogenous porous media : analytical solution. *Journal of Contaminant Hydrology*, **49**, 217–239.

[Baveye & Valocchi, 1989] Baveye, P., & Valocchi, A. 1989. An Evaluation of Mathematical Models of the transport of Biologically Reacting Solutes in Saturated Soils and Aquifers. *Water Resources Research*, **25**(6), 1413–1421.

[Bekins *et al.*, 1998] Bekins, B. A., Warren, E., & Godsy, E. M. 1998. A Comparison of Zero-Order, First-Order, and Monod Biotransformation Models. *Ground Water*, **36**(2), 261–268.

[Berner, 1980] Berner, R. A. 1980. *Early diagenesis, a theorical approach.* New-Jersey : Princeton University Press. Chap. Diagenetic chemical processes I : equilibrium, homogeneous and microbial reactions, pages 57–89.

[Billen, 2003] Billen, G. 2003. Communication personnelle.

[Billen *et al.*, 1998] Billen, G., Lancelot, C., de Becker, E., & Servais, P. 1998. Modelling microbial processes (phyto- and bacterioplankton) in the schelde estuary. *Hydrobiological Bulletin*, **22**(1), 43–55.

[Bjerg *et al.*, 1995] Bjerg, P. L., Rugge, K., Pedersen, J. K., & Christensen, T. A. 1995. Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of a Landfill (Grinsted, Denmark). *Environmental Science and Technology*, **29**, 1387–1394.

[Bockelmann *et al.*, 2001] Bockelmann, A., Ptak, T., & Teutsch, G. 2001. An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology*, **53**, 429–453.

[Bockelmann *et al.*, 2003] Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P., & Teutsch, G. 2003. Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network : a case study. *Journal of Contaminant Hydrology*, **60**, 97–121.

[Borden & Bedient, 1986] Borden, R. C., & Bedient, P. B. 1986. Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced by Oxygen-Limited Biodegradation 1. Theoretical Development. *Water Resources Research*, **2**(13), 1973–1982.

[Borden *et al.*, 1986] Borden, R. C., Bedient, P. B., Lee, M. D., Ward, C. H., & Wilson, J. T. 1986. Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced by Oxygen-Limited Biodegradation 2. Field Application. *Water Resources Research*, **22**(13), 1983–1990.

[Bourg *et al.*, 1993] Bourg, A. C. M., Degranges, P., Mouvet, C., & Sauty, J. P. 1993. Migration of chlorinated hydrocarbon solvents through Coventry sandstone rock column. *Journal of Hydrology*, **149**, 183–207.

[Bouwer & McCarty, 1984] Bouwer, E. J., & McCarty, P. L. 1984. Modeling of Trace Organics Biotransformation in the subsurface. *Ground Water*, **22**(4), 433–440.

[Brun & Engesgaard, 2002] Brun, A., & Engesgaard, P. 2002. Modelling of transport and biochemical processes in pollution plumes : literature review and model development. *Journal of Hydrology*, **256**, 211–227.

[Brun *et al.*, 2002] Brun, A., Engesgaard, P., Christensen, T. H., & Rosberg, D. 2002. Modelling of transport and biochemical processes in pollution plumes : Vejen landfill, Denmark. *Journal of Hydrology*, **256**, 228–247.

[Carthy *et al.*, 1981] Carthy, P. L. Mc, Reinhard, M., & Rittman, B. E. 1981. Trace organics in groundwater. *Environmental Science and Technology*, **15**(1), 40–51.

[Cederberg *et al.*, 1985] Cederberg, G. A., Street, R. L., & Leckie, J. O. 1985. A Groundwater Mass Transport and Equilibrium Chemistry Model for Multicomponent Systems. *Water Resources Research*, **31**(8), 1095–1104.

[Chapelle *et al.*, 1996a] Chapelle, F. H., Haack, S. K., Adriaens, P., Henry, M. A., & Bradley, P. M. 1996a. Comparaison of Eh and H2 Measurements for Delineating Redox Processes in a Contaminated Aquifer. *Environmental Science and Technolology*, **30**, 3565–3569.

[Chapelle *et al.*, 1996b] Chapelle, F. H., Bradley, P. M., Lovley, D. R., & Vroblesky, D. A. 1996b. Measuring Rates of Biodegradation in a Contamined Aquifer Using Field and Laboratory Methods. *Ground Water*, **34**(4), 691–698.

[Chéry & Mouvet, 2000] Chéry, L., & Mouvet, C. 2000. Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines. *La Houille Blanche*, **7/8**, 82–88.

[Chollet, 2001] Chollet, N. 2001. Les effets de la dissolution et du transport sur le rapport des isotopes du carbone dans le trichloroéthylène (TCE) dans un aquifère sableux (Kitchener, Canada). *Bulletin d'Hydrogéologie*, **19**, 143–144.

[Christensen *et al.*, 2000] Christensen, T. H., Bjerg, P. B., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G., & Albrechten, H. J. 2000. Review article. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, **45**, 165–241.

[Clement, 2001] Clement, T. P. 2001. Generalized solution to multispecies transport solution coupled with a first-order reaction network. *Water Resources Research*, **37**(1), 157–163.

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

[Côme *et al.*, 1997] Côme, J. M., Ledoux, E., & Lecomte, P. 1997. Expérimentation et modélisation des procédés in situ de biodégradation aérobie des hydrocarbures. *L'Eau , l'Industrie, les Nuisances*, **204**, 94–100.

[Cozzarelli *et al.*, 2001] Cozzarelli, I. M., Bekins, B. A., Baedecker, M. J., Aiken, G. R., Eganhouse, R. P., & Tuccillo, M. E. 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site : 1. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, **53**, 369–385.

[Davis *et al.*, 2002] Davis, J. W., Odom, J. M., DeWeerd, K. A., Stahl, D. A., Fishbain, S. S., West, R. J., Klecka, G. M., & DeCarolis, J. G. 2002. Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base : characterization of microbial community structure. *Journal of Contaminant Hydrology*, **57**, 47–59.

[de Blanc *et al.*, 1996] de Blanc, P. C., Sepehrnoori, K., Jr., G. E. Speitel, & McKinney, D. C. 1996. *Investigation of Numerical Solution Techniques for Biodegradation Equations in a Groundwater Flow Model*. Internet.

[de Blanc *et al.*, 96] de Blanc, P. C., McKinney, D. C., Jr., G. E. Speitel, Sepehrnoori, K., & Delshad, M. 96. *A 3D NAPL Flow and Biodegradation model*. Internet.

[de Marsily, 1994] de Marsily, G. 1994. *HYDROGEOLOGIE : comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport de polluants*. Tech. rept. Ecole des Mines de Paris. A partir de "Hydrogéologie Quantitative", Masson, Paris , 1981.

[Domenico, 1987] Domenico, P. A. 1987. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology*, **91**, 49–58.

[El-Farhan *et al.*, 2000] El-Farhan, Y. H., Scow, K. M., Fan, S., & Rolston, D. E. 2000. Bioremediation and Biodegradation. Kinetics of Trichloroethylene Cometabolism and Toluene Biodegradation. Model Application to Soil Batch Experiments. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 778–786.

[Essaid *et al.*, 1995] Essaid, H. I., Bekins, B. E., Godsy, E. M., Warren, E., Baedecker, M. J., & Cozzarelli, I. M. 1995. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site. *Water Resources Research*, **31**(12), 3309–3327.

[Fetter, 1999] Fetter, C. W. 1999. *Contaminant Hydrogeology, Second Edition*. Prentice Hall.

[Gao *et al.*, 2001] Gao, H., Butler, A., Wheater, H., & Vesovic, V. 2001. Chemically reactive multicomponent transport simulation in soil and groundwater : 1. Model development and evaluation. *Environmental Geology*, **41**, 274–279.

[Gester *et al.*, 2002] Gester, Azur, CSD, & Sogreah. 2002 (Juin). *Site gerber, Sermaise. Investigations complémentaires en zone source, rapport Version A*. Tech. rept. ADEME.

[Gosset & Zinder, 1997] Gosset, J. M., & Zinder, S. H. 1997. Microbiological Aspects Relevant to Natural Attenuation of Chlorinated Ethenes. *Pages 12–15 of :* US-EPA, Office of Research, & Development (eds), *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*. EPA/540/R-97/504.

[Gouldar & Strevett, 2000] Gouldar, C. T., & Strevett, K. A. 2000. Estimating In-Situ Monod Biodegradation Parameters Using a Novel Explicit Solution of a One-Dimensional Contaminant Transport Equation. *Ground Water*, **38**(2), 894–898.

[Heron & Christensen, 1995] Heron, G., & Christensen, T. H. 1995. Impact of Sediment-Bound Iron on Redox Buffering in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark). *Environmental Science and Technology*, **29**, 187–192.

[Herzer & Kinzelbach, 1989] Herzer, J., & Kinzelbach, W. 1989. Coupling of transport and chemical processes in numerical transport models. *Geoderma*, **44**, 115–127.

[Hugon & Lubeck, 2000] Hugon, J. P., & Lubeck, P. 2000. *Rapport d'expertise et de propositions sur le dispositif juridique et financier relatif aux sites et sols pollués*. Tech. rept. Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie.

[Hunter *et al.*, 1998] Hunter, K. S., Wang, Y., & Cappellen, P. V. 1998. Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments : coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *Journal of Hydrology*, **209**, 53–80.

[IFARE & Agence de l'Eau Rhin Meuse, 1997-2001] IFARE, & Agence de l'Eau Rhin Meuse. 1997-2001. *Etude du comportement des solvants chlorés dans les milieux souterrains, 1er rapport intermédiaire 14/02/1997, 2ème rapport intermédiaire 14/11/1997, compléments aux deux rapports intermédiaires juillet 98, rapport 28/10/98, 1er rapport intermédiaire 15/06/2000, 2ème rapport intermédiaire 12/12/2001.* Tech. rept. http ://62.160.233.78.

[Imbrigiotta *et al.*, 1997] Imbrigiotta, T. E., Ehlke, T. A., Wilson, B. H., & Wilson, J. T. 1997. Case Study : Natural Attenuation of a Trichloroethene Plume at Picannity Arsenal, New Jersey. *Pages 85–91 of :* US-EPA, Office of Research, & Development (eds), *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water.* EPA/540/R-97/504.

[INERIS, 2003] INERIS. 2003. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 1,2 Dichloroéthylène (Cis et Trans).* Tech. rept.

[Istok *et al.*, 1996] Istok, J. D., Humphrey, M. D., Schroth, M. H., Hyman, M. R., & O'Reilly, K. T. 1996. Single-Well, " Push Pull " Test for In Situ Determination of Microbial Activities. *Ground Water*, **35**(4), 619–631.

[Istok *et al.*, 2001] Istok, J. D., Field, J. A., & Schroth, M. H. 2001. In situ Determination of Subsurface Microbial Enzyme Kinetics. *Ground Water*, **39**(3), 348–355.

[Jones & Lerner, 1995] Jones, I., & Lerner, D. 1995. Level-determined sampling in an uncased borehole. *Journal of Hydrology*, **171**, 291–317.

[Kao & Borden, 1997] Kao, C., & Borden, R. C. 1997. Site-Specific Variability in BTEX Biodegradation Under Denitrifying Conditions. *Ground Water*, **35**(2), 305–311.

[Keating & Bahr, 1998] Keating, E. H., & Bahr, J. M. 1998. Reactive transport modeling of redox geochemistry : Approaches to chemical disequilibrium and reaction rate estimation at a site in northern wisconsin. *Water Resources Research*, **34**(12), 3573–3584.

[Kehew, 2001] Kehew, A.E. 2001. *Applied Chemical Hydrogeology.* Upper Saddle River, New Jersey : Prentice-Hall. 368 pages.

[Kemblowski *et al.*, 1997] Kemblowski, M. W., Chang, C. M., & Kamil, I. 1997. A mean behaviour model of aerobic biodegradation in heterogeneous formation. *Stochastic Hydrology and Hydraulics*, **11**, 255–266.

[Kindred & Celia, 1989] Kindred, J. S., & Celia, M. A. 1989. Contaminant Transport and Biodegradation. 2. Conceptual Model and Test Simulations. *Water Resources Research*, **25**(6), 1149–1159.

[Kremer, 1997] Kremer, F. 1997. Appropriate opportunities for Application of Natural Attenuation in the Civilian Sector. *Pages 120–123 of :* US-EPA, Office of Research, & Development (eds), *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water.* EPA/540/R-97/504.

[Kueper *et al.*, 1993] Kueper, B. H., Redman, D., Starr, R. C., Reitsma, S., & Mah, M. 1993. A Field Experiment to Study the Behavior of Tetrachloroethylene Below the Water Table : Spatial Distribution of Residual and Pooled DNAPL. *Ground Water*, **31**(5), 756–766.

[Lanzarone & McCarty, 1990] Lanzarone, N. A., & McCarty, P. L. 1990. Column Studies on Methanotrophic Degradation of Trichloroethene and 1,2 Dichloroethane. *Ground Water*, **28**(6), 910–919.

[Lendvay *et al.*, 1998] Lendvay, J. M., Sauck, W. A., McCormick, M. L., Barcelona, M. J., Kampbell, D. H., Wilson, J. T., & Adriaens, P. 1998. Geophysical characterization, redox zonation, and contaminant distribution at a groundwater / surface water interface. *Water Resources Research*, **34**(12), 3545–3559.

[Lerner *et al.*, 2000] Lerner, D. N., Thornton, S. F., Spence, M. J., Banwart, S. A., Bottrell, S. H., Higgo, J. J., Mallinson, H., Pickup, R. W., & Williams, G. M. 2000. Ineffective Natural Attenuation of Degradable Organic Compounds in a Phenol-Contaminated Aquifer. *Ground Water*, **38**(6), 922–928.

[LHF *et al.*, 1993] LHF, Sogreah, & Enel. 1993. *DEDALE 3D Groundwater Modelling System, Code Validation.*

[Lollar *et al.*, 2001] Lollar, B. S., Slater, G. F., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G. M., Harkness, M., & Spivack, J. 2001. Stable Carbon Isotope Evidence for Intrinsic Bioremediation of Tetrachloroethene and Trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. *Environmental Science and Technology*, **35**(2), 261–269.

[Longmuir, 1954] Longmuir, I. S. 1954. Respiration Rate of Bacteria as a Function of Oxygen Concentration. *Biochemistry*, **57**, 81–87.

[Louvrier & Margot, 1983] Louvrier, M., & Margot, J. 1983. *Carte des précipitations efficaces moyennes annuelles (1946-1976).* BRGM 83 SGN 003 Eau. Département des Applications Graphiques du BRGM.

[Lovley & Goodwin, 1988] Lovley, D. R., & Goodwin, S. 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2993–3003.

[Lovley *et al.*, 1994] Lovley, D. R., Chapelle, F. H., & Woodward, J. C. 1994. Use of Dissolved H2 Concentrations To Determine Distribution of Microbially Catalysed Redox Reactions in Anoxic Groundwater. *Environmental Science and Technology*, **28**(7), 1205–1210.

[Lu *et al.*, 1999] Lu, G., Clement, T. P., Zheng, C., & Wiedemeier, T. H. 1999. Natural attenuation of BTEX compounds : Model development and Field-Scale Application. *Ground Water*, **37**(5), 707–717.

[Lyngkilde & Christensen, 1992a] Lyngkilde, J., & Christensen, T. H. 1992a. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, **10**, 291–307.

[Lyngkilde & Christensen, 1992b] Lyngkilde, J., & Christensen, T. H. 1992b. Redox zones on a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, **10**, 273–289.

[MacQuarrie *et al.*, 1990] MacQuarrie, K. T. B., Sudicky, E. A., & Frind, E. O. 1990. Simulation of Biodegradable Organic Contaminant in Groundwater 1. Numerical Formulation in Principal Directions. *Water Resources Research*, **26**(2), 207–222.

[Malherbe *et al.*, 2003] Malherbe, L., Hulot, C., Pokryszka, Z., & Rouil, L. 2003. Caractérisation des flux de gaz émis par un sol pollué. *Déchets, revue francophone d'écologie industrielle*, **32**, 16–19.

[MATE *et al.*, 2000] MATE, INERIS, & BRGM. 2000. *Gestion des sites pollués, Diagnostic Approfondi, évaluation détaillée des risques.* Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Chap. Politique Nationale en matière de sites et sols pollués.

[Matthess, 1989] Matthess, G. 1989. *Contaminant Transport in Groundwater.* Balkema, Rotterdam. Chap. Behaviour of organic micro-pollutants in aquifers, pages 127–131.

[McCarty *et al.*, 1998] McCarty, P. L., Goltz, M. N., Hopkins, G. D., Dolan, M. E., Allan, J. P., Kawakami, B. T., & Carrothers, T.J. 1998. Full-scale Evaluation of In Situ Cometabolic Degradation of Trichloroethylene in Groundwater through Toluene Injection. *Environmental Science and Technology*, **32**(1), 88–100.

[Mégnien, 1979] Mégnien, C. 1979. *Hydrogéologie du Centre du Bassin de Paris. Contribution à l'étude de quelques aquifères principaux.* Ph.D. thesis, Université Paris VI. Mémoire BRGM numéro 98.

[Monod, 1949] Monod, J. 1949. The growth of bacterial cultures. *Annuel Review of Microbiology*, **3**, 371–394.

[Mouton & Goubier, 1989] Mouton, C., & Goubier, R. 1989 (Juillet). *Etude de la décontamination du site de Sermaise.* Tech. rept. Agence Nationale pour la Récupération et l'Elimination des Déchets.

[Mouvet *et al.*, 1993] Mouvet, C., Barberis, D., & Bourg, A. C. M. 1993. Adsorption isotherms of tri- and tetrachloroethylene by various natural solids. *Journal of Hydrology*, **149**, 163–182.

[Newell & Connor, 1992] Newell, C. J., & Connor, J. A. 1992. *Detection and delineation of subsurface DNAPL distribution.* Presented at the Water Environment Federation Conference, New Orleans, Lousiana.

[Newell *et al.*, 1995] Newell, C. J., Winters, J. A., Miller, R. N., Gonzales, J., Rifai, H. S., & Wiedemeier, T. H. 1995. *Modeling Intrinsic Remediation With Multiple Electron Acceptors : Results from Seven Sites.* Presented at the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, Texas Nov 29.

[Nilsson *et al.*, 1995] Nilsson, B., Luckner, L., & Schirmer, M. 1995. Field trials of active and multi-port sock samplers in gravel-packed wells. *Journal of Hydrology*, **171**, 259–289.

[Nowak *et al.*, 2003] Nowak, C., Mossmann, J. R., & Saada, A. 2003. *Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en oeuvre. Rapport final.* Tech. rept. BRGM. BRGM/RP-51960-FR, 97 pages.

[NRMRL, 1998] NRMRL. 1998 (October). *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater.* Tech. rept. National Risk Management Research Laboratory, EPA. Publication EPA/600/R-98/128.

[OERR US-EPA, 1992] OERR US-EPA. 1992. *Estimating Potential for Occurence of DNAPL at Superfund Sites.* Quick Reference Fact Sheet. Office of Emergency and Remedial Response, EPA. 9355.4-07FS, 9 pages.

[Olive, 1996] Olive, P. 1996. *Introduction à la géochimie des eaux continentales.* Editura Didactica Si Pedagogica, R. A. - Bucuresti. Programme Tempus Gestion et Protection de la ressource en eau. Chap. 14. Les eaux souterraines en pays calcaire, pages 98–101.

[ORD US-EPA, 1996] ORD US-EPA. 1996. *BIOSCREEN, Natural Attenuation Decision Support System.* User's Manual, Version 1.3 edn. Office of Research and Development, US-EPA, Washington DC 20460. EPA/600/R-96/087.

[ORD US-EPA, 1998] ORD US-EPA. 1998. *BIOPLUME III, Natural Attenuation Decision Support System.* User's Manual, Version 1.0 edn. Office of Research and Development, US-EPA, Washington DC 20460. EPA/600/R-98/010.

[ORD US-EPA, 2000] ORD US-EPA. 2000. *BIOCHLOR, Natural Attenuation Decision Support System.* User's Manual, Version 1.0 edn. Office of Research and Development, US-EPA, Washington DC 20460. EPA/600/R-00/008.

[OSWER, 2000] OSWER. 2000. *Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents : fundamentals and field applications.* Tech. rept. Office of Solid Waste and Emergency Response, US-EPA. EPA 542-R-00-008.

[Parkhurst *et al.*, 2003] Parkhurst, D. L., Kipp, K. L., Engesgaard, P., & Charlton, S. R. 2003. *User's Guide to PHAST - A program for Simulating Ground-Water Flow and Multicomponent Geochemical Reactions.* http ://www-brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/index.html. Beta - testing phase.

[Patankar, 1980] Patankar, V. 1980. *Numerical Heat Transfert and Fluid Flow.* Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Sciences. Hemisphere Publishing Corporation.

[Porel, 1988] Porel, G. 1988. *Transfert de soluté en aquifère crayeux. causes de modifications des résultats de traçages.* Ph.D. thesis, Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois.

[Prommer *et al.*, 2002] Prommer, H., Barry, D. A., & Davis, G. B. 2002. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, **59**, 113–131.

[Rainelli, 1996] Rainelli, P. 1996. Pollution des sols, problèmes économiques. *Etudes et Gestion des Sols*, **3**(4), 307–317.

[Razakarisoa *et al.*, 1995] Razakarisoa, O., Muntzer, P., Schafer, G., Zilliox, L., Ducreux, J., & Arnaud, C. 1995. Pollution contrôlée d'aquifère alluvial par infiltration de gazole : impact du battement de nappe sur le degré de contamination de l'eau souterraine. *Pages 139–147 of : Groundwater Quality : Remediation and Protection.* IAHS.

[Rügge *et al.*, 1999] Rügge, K., Bjerg, P. L., Pedersen, J. K., Mosbaek, H., & Christensen, T. H. 1999. An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grinsted, Denmark. 1. Experimental setup, tracer movement, and fate of aromatic and chlorinated compounds. *Water Resources Research*, **35**(4), 1231–1246.

[Rifai & Bedient, 1997] Rifai, H. S., & Bedient, P. B. 1997. Case Study : Plant 44, Tucson, Arizona. *Pages 92–94 of :* US-EPA, Office of Research, & Development (eds), *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water.* EPA/540/R-97/504.

[Rivett *et al.*, 2001] Rivett, M. O., Feenstra, S., & Cherry, J. A. 2001. A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL : creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development. *Journal of Contaminant Hydrology*, **49**, 111–149.

[Roberts *et al.*, 1990] Roberts, P. V., Hopkins, G. D., Mackay, D. M., & Semprini, L. 1990. A field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes : Part 1, Methodology and Field Site Characterization. *Ground Water*, **28**(4), 591–604.

[Salvage & Yeh, 1998] Salvage, K. M., & Yeh, G. T. 1998. Development and application of a numerical model of kinetic and equilibrium microbiological and geochemical reactions (BIOKEMOD). *Journal of Hydrology*, **209**, 27–52.

[Schäfer *et al.*, 1998] Schäfer, D., Schäfer, W., & Kinzelbach, W. 1998. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *Journal of Contaminant Hydrology*, **31**, 167–186.

[Schirmer *et al.*, 1995] Schirmer, M., Jones, I., Teusch, G., & Lerner, D. L. 1995. Development and testing of multiport sock samplers for groundwater. *Journal of Hydrology*, **171**, 239–257.

[Schroth *et al.*, 1998] Schroth, M. H., Istok, J. D., Conner, G. T., Hyman, M. R., Haggerty, R., & O'Reilly, K. T. 1998. Spatial Variability in In Situ Aerobic Respiration and Denitrification rates in a Petroleum-Contaminated Aquifer. *Ground Water*, **36**(6), 924–937.

[Semprini *et al.*, 1990] Semprini, L., Roberts, P. V., Hopkins, G. D., & McCarty, P. 1990. A Field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes : Part 2, Results of Biostimulation and Biotransformation Experiments. *Ground Water*, **28**(5), 715–727.

[Sharma & McCarty, 1996] Sharma, P. K., & McCarty, P. L. 1996. Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to cis 1,2 dichloroethene. *Applied and Environmental Microbiology*, **62**(3), 761–765.

[Skubal *et al.*, 2001] Skubal, K. L., Barcelona, M. J., & Adriaens, P. 2001. An assessment of natural biotransformation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents at an aquifer plume transect. *Journal of Contaminant Hydrology*, **49**, 151–169.

[Sogreah, 2003] Sogreah. 2003 (Juin). *ADEME, Site Gerber (Sermaise, 91) : modélisation mathématique du sous-sol*. Tech. rept. Groupement Gester, CSD-Azur, Sogreah.

[Srinivasan & Mercer, 1988] Srinivasan, P., & Mercer, J. W. 1988. Simulation of Biodegradation and Sorption Processes in Ground Water. *Ground Water*, **26**(4), 475–487.

[Stumm & Morgan, 1981] Stumm, W., & Morgan, J. 1981. *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley and Sons.

[Suarez & Rifai, 1999] Suarez, M. P., & Rifai, H. S. 1999. Biodegradation rates for fuels hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, **3**(4), 337–362.

[Sun *et al.*, 1999] Sun, Y., Petersen, J. N., Clement, T. P., & Skeen, R. S. 1999. Development of analytical solutions for multispecies transport with serial and parallel reactions. *Water Resources Research*, **35**(1), 185–190.

[Tebes-Stevens *et al.*, 1998] Tebes-Stevens, C., Valocchi, A. J., Briesen, J. M. Van, & Rittman, B. E. 1998. Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions : model description and exemple simulations. *Journal of Hydrology*, **209**, 8–26.

[Technology Innovation Office, 1996] Technology Innovation Office. 1996. *A Citizen's Guide to Natural Attenuation*. Technology fact sheet. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA. EPA/542/F/96/015.

[Vogel & McCarty, 1985] Vogel, T. M., & McCarty, P. L. 1985. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, Dichloroethylene, Vinyl Chloride, and Carbon Dioxide under Methanogenic Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, **49**(5), 1080–1083.

[Walter *et al.*, 1994] Walter, A. L., Frind, E. O., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Molson, J. W. 1994. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 1. Model development and evaluation. *Water Resources Research*, **30**(11), 3137–3148.

[Weaver *et al.*, 1995] Weaver, J. W., Wilson, J. T., & Kampbell, D. H. 1995. *Natural Bioattenuation of Trichlorethene at the St Joseph, Michigan Superfund Site*. Project Summary. National Risk Management Research Laboratory, EPA. EPA/600/SV-95/001.

[Wefer-Roehl *et al.*, 2001] Wefer-Roehl, A., Graber, E. R., Borisover, M. D., Adar, E., Nativ, R., & Ronen, Z. 2001. Sorption of organic contaminants in a fractured chalk formation. *Chemosphere*, **44**, 1121–1130.

[Wiedemeier *et al.*, 1995] Wiedemeier, T. H., Wilson, J. T., Kampbell, D. H., Miller, R. N., & Hansen, J. E. 1995. *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*. Tech. rept. Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), San Antonio, TX.

[Wiedemeier *et al.*, 1997] Wiedemeier, T. H., Wilson, J. T., & Kampbell, D. H. 1997 (May). Natural Attenuation of Chlorinated Aliphatics Hydrocarbons at Plattsburgh Air Force Base, New York. *Pages 76–84 of : Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater*. Office of Research and Development, Washington DC 20469. EPA Report /540/R-97/504.

[Wiedemeier *et al.*, 1998] Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., & Wilson, J. T. 1998. *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. John Wiley Sons Inc.

[Witt *et al.*, 2002] Witt, M. E., Klecka, G. M., Lutz, E. J., Ei, T. A., Grosso, N. R., & Chapelle, F. H. 2002. Natural Attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base : groundwater biogeochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, **57**, 61–80.

[Yeh & Tripathi, 1991] Yeh, G. T., & Tripathi, V. S. 1991. A model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components : Model Development and Demonstration. *Water Resources Research*, **27**(12), 3075–3094.

[Zysset *et al.*, 1994] Zysset, A., Stauffer, F., & Dracos, T. 1994. Modeling of reactive groudwater transport governed by biodegradation. *Water Resources Research*, **30**(8), 2423–2434.

Annexe A

Toxicité des solvants chlorés

Dans la famille des solvants chlorés, seul le chlorure de vinyle est reconnu par le CIRC [a] comme un cancérigène certain pour l'homme (classe 1). D'autres solvants chlorés sont considérés comme cancérigènes probables (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène) ou possibles (chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane, tétrachlorométhane). Le site de cancer est en général localisé dans l'organe où s'effectue le métabolisme de ces molécules, notamment le foie et le rein.

Les effets non cancérigènes des solvants chlorés sont surtout connus pour la voie respiratoire et, à un moindre degré, cutanée. Ils affectent pour l'essentiel le système nerveux central avec une perte des reflexes, des troubles de la mémoire et du comportement (chlorure de méthyle, chloroforme, 1,1,1 trichloroéthane). Des atteintes hépatiques et rénales ont été décrites pour le tétrachlorométhane, le tétrachloroéthane, les chlorure de vinyle et de méthyle. Enfin des altérations du système immunitaire et une action tératogène sont rapportées (chlorure de vinyle et de méthyle) [Académie des Sciences, 2000].

[a] Centre international de recherche sur le cancer.

Composé	**Type de toxicité**	**Organes cibles**	**VG OMS eau potable** $\mu g/l$	**Décret 1989** $\mu g/l$	**VG NL nappes** $\mu g/l$	**VG NL sols mg/kg**
PCE	A, Ch, Ca (an.)	SNC, coeur, yeux, peau, foie, reins, resp.	10	10	40	4
TCE	A, Ch, T	SNC, rein, foie, resp, (peau, yeux)	30	30	500	60
cis 1,2 DCE	A, (Ch)	SNC, resp., yeux, (reins, foie)	0.3	-		
CV	A, Ch, Ca, T, M	SNC, os, foie, resp.	5		0.7	0.1

A : aiguë, Ch : chronique, Ca : cancérigène, T : tératogène, M : mutagène, (an.) : sur l'animal et non sur l'homme.

SNC : système nerveux central, resp. : système respiratoire.

VG OMS : valeurs guide de l'Organisation Mondiale pour la Santé. VG NL : valeurs guides néerlandaises (niveau d'intervention pour la protection des eaux souterraines ou des sols).

TAB. 1 – *Critères d'appréciation de l'impact des éthènes chlorés sur la santé , modifié de [Académie des Sciences, 2000]*

Annexe B

Principaux textes réglementaires relatifs aux sols pollués en France

Sommaire

B.1 Contenu des textes 256
B.2 Lacunes de la Loi relative aux Installations Classées de 1976 . . 258
B.3 Principe de la réhabilitation fondée sur l'évaluation des risques 259

B.1 Contenu des textes

Les sites dont le sol a été pollué directement ou indirectement par des activités industrielles sont soumis aux textes suivants. On trouvera ci-dessous l'analyse des principales lois et circulaires qui s'y rapportent.

Loi du sur les déchets (15 juillet 1975) : le détenteur responsable d'un déchet est aussi bien le producteur, tenu d'éliminer ses propres nuisances, que l'acquéreur du terrain pollué.

Loi relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (loi du 19 juillet 1976 et décret du 21 septembre 1977) : elle oblige l'exploitant industriel [1] à la déclaration ou à la demande d'autorisation d'exploiter, à maintenir son site dans un état tel qu'il ne manifeste aucun danger ou inconvénient (le texte prévoit une série de dispositions d'autorité, des sanctions pénales en cas d'infraction à la loi, des sanctions administratives), à rédiger un mémoire sur l'état du site lors de la cessation d'activité d'une installation soumise à autorisation. Elle permet de restreindre l'usage d'un site ou d'assurer sa surveillance par le biais de servitudes d'utilité publique. Depuis 1992, le revendeur a l'obligation d'informer l'acheteur de toute pollution existant sur le site, ce qui peut conduire les propriétaires désireux de vendre à faire exécuter à leurs frais un audit d'environnement et éventuellement entreprendre la dépollution de leur site. Un décret en préparation doit venir modifier le décret du 21 septembre 1977 : cette révision va préciser les obligations pesant sur les exploitants lors de la cessation d'activité, introduire la notion de traitement selon l'usage et indiquer expressément que le préfet peut imposer au détenteur du site, à défaut d'exploitant présent et solvable, les prescriptions de la remise en état.

Loi sur l'Eau du 3 janvier 1992 : elle permet de prescrire au responsable d'une pollution qui touche les eaux superficielles ou souterraines les mesures nécessaires "pour mettre fin au dommage constaté ou en circonscrire la gravité et notamment les analyses à effectuer".

Circulaire Barnier du 3 décembre 1993 : elle est relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués. Elle demande la création d'un inventaire national des sites et sols pollués, d'un inventaire historique ainsi que le suivi des sites en activité susceptibles d'avoir pu provoquer des problèmes de pollution. Elle instaure le principe fondamental d'un traitement adapté à l'impact effectif du site pollué sur l'environnement sur la base de la notion de risque source - transfert - cible.

Loi du 19 janvier 1995 : elle donne un certain cadre législatif aux opérations de réhabilitation des sites orphelins. Elle a créé une ressource pour financer le traitement et la réhabilitation des sites pollués en cas de nécessité provoquée par la défaillance de l'exploitant ou du détenteur (création d'un fonds alimenté par une taxe sur les déchets industriels spéciaux). Elle a officialisé le rôle de l'ADEME en précisant qu'elle pouvait intervenir pour exécuter les travaux ordonnés d'office en cherchant à se rembourser sur les éventuelles sommes consignées, et aussi que la réhabilitation de sites pouvait lui être confiée en cas de disparition ou d'insolvabilité du producteur ou détenteur des déchets ; elle a prévu une déclaration d'utilité publique pour l'exécution des travaux correspondants et l'acquisition des terrains nécessaires.

[1] La loi sur les ICPE [Hugon & Lubeck, 2000] vise *"les usines, ateliers, dépôts, chantiers et d'une manière générale les installations exploitées et détenues par toute personne physique ou morale, publique ou privée, qui peuvent présenter des dangers ou des inconvénients pour la commodité du voisinage, soit pour la santé, la sécurité, la salubrité publique, soit pour l'agriculture, soit pour la protection de la nature et de l'environnement, soit pour la conservation des sites et des monuments".*

Circulaires du 3 et du 18 avril 1996 elles prévoient la réalisation de diagnostics initiaux et d'évaluations simplifiées des risques sur environ 1300 sites industriels en activité. Ces études de sols sont imposées lors de toute modification ou extension notable d'une installation classée.

Arrêté du 2 février 1998 : relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation (renforcement de la prévention : rétention et confinement, encadrement de l'épandage, amélioration de la gestion des déchets et surveillance des sols et des eaux souterraines).

Circulaire du 10 décembre 1999 elle donne les principes de fixation des objectifs de réhabilitation (présentation de l'EDR, précision de la méthodologie d'évaluation des risques). Les objectifs de réhabilitation sont fixés par comparaison de scénarios en terme d'impact sanitaire, environnemental et de coût.

Directive Cadre Eau du 23 octobre 2000 (Directive 2000/60/CE) : elle a été élaborée par la Commission Européenne afin d'améliorer l'efficacité de la politique de l'eau et d'harmoniser l'ensemble des directives visant à lutter contre la pollution de l'eau. Elle vise à une gestion intégrée des ressources en eau (qualité, quantité et internalisation des coûts environnementaux), et intègre un volet économique. La Directive fixe des objectifs ambitieux pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles, côtières et souterraines ainsi que les zones protégées, et ceci dans un délai de quinze ans. Le bon état quantitatif et chimique doit être atteint en 2015. En ce qui concerne les eaux de surface, les objectifs concernant l'état chimique sont clairs. Il est décidé de prévenir toute dégradation et d'améliorer la qualité des écosystèmes en réduisant les rejets de substances prioritaires et en supprimant dans les 20 ans au plus les rejets de substances prioritaires dangereuses. Une liste de 33 substances prioritaires dont 11 sont prioritaires dangereuses a été établie. En ce qui concerne la pollution des eaux souterraines, les objectifs environnementaux sont moins clairs. Pour ce qui est de la pollution, "les Etats-membres mettent en oeuvre les mesures nécessaires pour inverser toute tendance à la hausse, significative et durable, de la concentration de tout polluant résultant de l'impact de l'activité humaine afin de réduire progressivement la pollution des eaux souterraines".

Loi sur les Régulations Economiques (loi NRE du 15 mai 2001, Décret du 20 février 2002 et arrêté du 30 avril 2002) : elle fait entrer le principe de développement durable au sein de l'entreprise en prévoyant désormais l'obligation pour les sociétés cotées en bourse de faire figurer dans leur rapport de gestion annuel une information sur leur situation environnementale. L'éthique environnementale devenant de plus en plus un instrument de gestion pour les entreprises et pour les investisseurs potentiels, ce recours à l'information environnementale dans le rapport de gestion des sociétés cotées en bourse devrait conduire à l'instauration d'un développement durable et d'une entreprise citoyenne. Cette obligation fait suite aux critiques qui avaient été formulées par [Hugon & Lubeck, 2000] sur les sites et les sols pollués, qui préconisait la prise en charge au cours de l'activité de l'entreprise et non à la cessation de l'activité de sa situation environnementale. Trois types d'informations doivent figurer dans le rapport : le premier type concerne des questions strictement environnementales (consommation en eau, matières premières, énergie, mesures prises pour améliorer l'efficacité energétique, recours aux énergies renouvelables, conditions d'utilisation des sols, rejets dans l'air, l'eau et les sols, nuisances sonores et olfactives, déchets). Le deuxième type est d'ordre juridique et vise à identifier les démarches d'évaluation et de certification en matière d'environnement et les mesures prises, le cas échéant, pour assurer la conformité de l'activité de la société aux dispositions législatives et réglementaires. Le

troisième type est davantage d'ordre comptable. Il vise à préciser les dépenses engagées pour prévenir les conséquences de l'activité sur l'environnement. Pour l'instant, il existe une marge d'appréciation importante dans la communication et la description des informations en raison des termes parfois généraux du texte et de l'absence de seuils à partir desquels les informations sont requises. Mais à terme, ce rapport sur l'environnement sera certainement amené à se normaliser et devenir un critère de référence.

B.2 Lacunes de la Loi relative aux Installations Classées de 1976

Le plus souvent, l'exploitant est attaqué pour infraction à la loi relative aux ICPE [2]. Le Décret de 1977 exige que l'exploitant d'une ICPE, lors de la cessation d'activité, remette son site en état. La loi prévoit une série de dispositions d'autorité (suspension/fermeture), de sanctions pénales en cas d'infraction à la loi, et des sanctions administratives en cas d'inobservation des conditions imposées à l'exploitant [3].

La loi de 1976 a plusieurs travers, mis en évidence par [Hugon & Lubeck, 2000]. Le principal est que l'obligation de remise en état est imposée à la cessation d'activité. L'exploitant est donc déchargé de ses responsabilités environnementales pendant tout le temps d'activité de l'entreprise. *Les pollutions sont donc anciennes et plus difficiles à traiter.* Un autre travers est que la loi désigne précisément le responsable, l'exploitant, mais ne limite pas le champ de responsabilité (pas de niveau de dépollution exigé, imprescriptibilité). *L'absence d'objectif de niveau de dépollution a souvent conduit à des dépenses excessives et/ou inadaptées, voire à l'inaction du fait du poids des responsabilités engagées.*

La loi de 1976 est ainsi souvent contournée. Des sites sont laissés en friche sans déclaration officielle de cessation d'activité, pour s'affranchir de l'obligation de remise en état, et ne sont pas traités. Des grands groupes profitent du fait que la loi ne reconnaisse que l'exploitant : il est possible d'échapper aux responsabilités de la dépollution en localisant un site pollué en fin d'activité dans une filiale sans moyens financiers. Au sens de la loi de 1976, la maison mère n'est pas tenue des obligations de ses filiales (seul l'exploitant est poursuivi) [4]. Les sites pollués et non traités sont donc nombreux.

Ces dix dernières années, la législation a visé à mettre fin à ces dérives, d'une part en contraignant l'exploitant à préserver son site en l'état tout au long de l'activité de son entreprise, et d'autre part en précisant les objectifs de dépollution selon une approche d'analyse du risque (circulaire Barnier du 3/12/93 et circulaires des 3/04/96, 18/04/96, 10/12/99 et 10/12/99).

[2] L'infraction ne peut faire référence qu'à une seule loi et l'administration ne peut pas se repositionner sur un autre texte en cours de procédure. Pour une situation donnée, c'est la loi sur le fondement de laquelle la procédure a le plus de chance d'aboutir qui est choisie.

[3] Mise en demeure de satisfaire aux conditions imposées, consignation des sommes répondant au montant des travaux à réaliser, exécution d'office des mesures prescrites aux frais de l'exploitant, voire suspension du fonctionnement de l'installation.

[4] A ce sujet, la loi de 1985 sur les procédures collectives permet au liquidateur judiciaire, au procureur ou au tribunal de commerce de faire appel en comblement de passif à l'encontre des dirigeants de droit et de fait d'une entreprise pour faire droit à des créances de l'Etat nées de l'application infructueuse de la loi de 1976. Il faut pour cela pouvoir montrer qu'une faute de gestion a contribué à l'insuffisance d'actif. En pratique, cette voie est très peu exploitée.

B.3 Principe de la réhabilitation fondée sur l'évaluation des risques

La politique nationale de réhabilitation s'appuie sur le constat que le problème essentiel est celui des risques de transfert [MATE *et al.*, 2000]. C'est le principe de l'étude de risques, fondée sur les présences simultanées d'une source, d'une cible et d'un mode de transfert [5]. C'est à dire que *ce n'est pas tant la présence de polluants dans les sols qui est problématique, mais le fait que cette pollution soit mobilisable, et qu'elle risque d'affecter une population.* La connaissance des mécanismes de mobilisation et de transfert joue donc un rôle aussi important que l'identification de la présence d'un contaminant à un endroit donné.

A partir de la connaissance précise de la pollution, de ses voies de transfert et modes d'exposition, les niveaux de risque vis à vis de quatre cibles sont évalués : l'homme et la ressource en eau, qui sont des cibles prioritaires, les écosystèmes et la protection des biens. Si les niveaux de risque sont jugés inacceptables (cf. à cet effet la circulaire du 10 décembre 1999 fixant les objectifs de réhabilitation), un traitement devra être réalisé ou l'usage du site revu.

Quand des travaux sont nécessaires, ils sont définis en fonction d'un double paramètre :
- les objectifs de contamination résiduelle retenus pour le site, objectifs qui doivent eux-mêmes être compatibles avec l'usage qui sera ultérieurement réservé au site.
- la faisabilité technique et l'acceptabilité économique des travaux.

Un arbitrage est opéré entre les dépenses qu'entraîne une accélération du processus de restauration du site et celles qui résultent de la diminution des services associés au site par le fait du retard qu'entraîne un processus de restauration naturel.

Lorsqu'un site a été traité en fonction d'un usage donné, il ne peut pas être ultérieurement affecté à un nouvel usage incompatible avec la pollution résiduelle sans que les études et travaux nécessaires soient entrepris.

L'analyse de risque découle de l'échec des politiques de réhabilitation totales qui ont pu être appliquées dans les années 1980 aux Etats Unis [6] ou aux Pays Bas [7]. Ces politiques, initialement très ambitieuses, n'étaient pas adaptées aux réalités et aux contraintes techniques et économiques du terrain et ont conduit à des dépenses superflues.

Dans ce cadre d'analyse du risque, la décontamination d'un site pollué implique, pour ce qui concerne la pollution des eaux souterraines,

1. de prévenir une contamination des eaux souterraines qui serait au dessus d'un niveau critique défini ;
2. de minimiser la migration future d'un panache polluant (et donc de supprimer le relâchement de polluant en provenance de la source elle-même s'il y a lieu) ;

[5] Les voies de transferts : inhalation de gaz ou poussières, ingestion directe ou indirecte, absorption cutanée de sol, poussière ou eau.

[6] Dans le cadre du Fonds Superfund : ce fonds spécial était destiné à se donner les moyens de traiter les pollutions liées aux déchets dangereux et était alimenté par un système de redevances et par les responsables des déversements. Il a été créé par la loi CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*,1980), loi générale sur l'environnement et l'indemnisation des victimes [Rainelli, 1996]).

[7] L'objectif fondamental des actions de réhabilitation devait être l'obtention de la multifonctionnalité, c'est à dire le traitement systématique des terrains pollués à un niveau de dépollution permettant n'importe quel usage.

3. de restaurer la zone contaminée dans un niveau de concentrations compatibles avec une utilisation présente ou future.

Annexe C

Techniques classiques de dépollution

Traitements	**Application possible aux solvants chlorés**
Traitement des sols *ex situ* après excavation	
Désorption thermique (250 à 1350 F/t)	X
lixiviation à l'eau ou aux solvants (150 à 1000 F/t)	X
biotertre (150 à 400 F/t), *landfarming*	
enfouissement en classe 1 (800 à 1200F/t), mise en tombeau des terres excavées sur site	X
inertage (150 à 1200 F/t), vitrification, incinération (1800 à 7000 F/t)	X
Traitement des sols *in situ* et pompage	
injection de tensioactifs, solvants, co-solvants, acides-bases, chelateurs	
lavage à l'eau chaude	
venting, extraction sous dépression d'air (100 à 200 F/t pour 4 à 8 mois	X
bullage à l'air ou l'azote et traitement des gaz (150 à 300F/t)	
Traitement des eaux *ex situ*	
Pompage et nettoyage des eaux par *stripping* ou passage sur charbons actifs	X
Oxydation avancée (TiO2/UV, H_2O_2/UV, O_3/UV)	X
Traitement des sols et des eaux *in situ*	
oxydation *in situ* : injection d'oxydant tels que le permanganate ou le réactif de Fenton (oxydant très puissant composé d'ions ferreux et de peroxyde d'hydrogène)	X
bioremédiation in situ, *bioventing* (100 à 300 F/t)	
sparging	
Suppression des voies de transfert	
inertage *in situ* (stabilisation avec des liants hydrauliques, des matériaux pouzzolaniques 100 à 800 F/t)	X
parois étanches (200 à 1000F/t)	X
barrière réactive (fer zéro valent, catalyseurs	X
confinement par couverture - étanchéification (200 à 300 F/m^2)	
piège hydraulique	

Les coûts qui figurent dans ce tableau sont issus de [Académie des Sciences, 2000] et [ADEME, 2001].

TAB. 1 – *Synthèse des techniques de traitements existants pour les sols et les eaux pollués*

Selon la pollution et la méthode choisie, le coût de dépollution peut varier de 100 à 7000 F/t. [Rainelli, 1996] rapporte le coût moyen de réhabilitation d'un site pollué aux hydrocarbures (décharge, fuites de réservoir, industrie chimique) aux Etats Unis : 30 à 40 millions de dollars. Il s'agit de la pollution la plus coûteuse après les pollutions d'origine radiologique ou minière.

Annexe D

Organisations traitant de l'atténuation naturelle

Liste des organismes traitant de l'atténuation naturelle (programmes de recherches, applications concernées par la problématique de la gestion et de la revalorisation des sites contaminés) fournie par le Network on Natural Attenuation in Groundwater and Soils (NNAGS) [1], modifiée.

API - American Petroleum Institute www.api.org/ehs/sgresbul.htm

La CHAIRE : organisation composée de grandes entreprises, d'organismes gouvernementaux ou municipaux canadiens (Conseil de Recherche en sciences naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), Alacan Aluminium Ltée, Bell Canada, Cambior, Hydro-Québec, Petro-Canada, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Chemin de Fer Canadien Pacifique, Total Fina Elf (France), Solvay (Belgique), EdF/GdF, ville de Montréal...)

CLAIRE - Contaminated Land : Applications in Real Environments
www.claire.co.uk.roadmapframes.html

CLARINET - the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe
www.clarinet.at

EA - Environment Agency of England Wales www.environment-agency.gov.uk

EEA - European Environment Agency www.eea.eu.int

FRACFLOW - Contaminant Transport, monitoring technique and remediation strategies
www.fracflow.dk

GPRG - Groundwater Protection Restoration Group
www.shef.ac.uk/ grpg

GWF - UK Groundwater Forum www.nwl.ac.uk/gwf

NATK - Natural Attenuaton Tool Kit http ://hometown.aol.com/jacrosby1/sponsor.htm

NATO-CCMS - North Atlantic Treaty Organisation's Committee on the Challenges of Modern Society. Remedial technologies, contaminated land groundwater www.nato.int/ccms

NICOLE - Network for Industrially Contaminated Land in Europe
www.nicole.org

NOBIS - Dutch Research Programme Biotechnological In-Situ Remediation
www.bouwweb.nl/CUR/NOBIS

PERF - Petroleum Environmental Research Forum www.perf.org

PRB-NET - Permeable Reactive Barrier Network www.prb-net.org

RTDF - Remediation Technologies Development Forum www.rtdf.org

SAGTA - Soil and Groundwater Technology Association www.sagta.org.uk

SIReN - The Site for Innovative Research into Monitored Natural Attenuation
http ://www.claire.co.uk/siren/index.htm

USEPA - United States Environmental Protection Agency www.epa.gov/epahome

[1] www.shef.ac.uk/ nnags/relevantnetworks.htm

Annexe E

Le système de modélisation Dédale 3D

Sommaire

E.1 Historique du développement du code 266
E.2 Equations générales 267
E.2.1 Milieux saturé et non-saturé 267
E.2.2 Construction de l'équation de l'écoulement 267
E.2.3 Equation de l'écoulement 269
E.2.4 Lois induites par la prise en compte du milieu non-saturé 269
E.2.5 Construction de l'équation du transport 270
E.3 Options possibles de DEDALE 271
E.3.1 Variation de la densité du fluide en fonction de la teneur en soluté . 272
E.3.2 Coefficient de dégradation 272
E.3.3 Retard lié à la sorption 272
E.4 Conditions aux limites et conditions internes 272
E.5 Schéma numérique 273
E.5.1 Equation de l'écoulement 273
E.5.2 Equation du transport 274
E.5.3 Résolution 274
E.6 Nouveau pré-processeur 274
E.6.1 Généralités sur le fonctionnement 274
E.6.2 Nouvelles fonctionnalités finalisées pendant l'élaboration de cette thèse 276
E.7 Exemples de difficultés rencontrées 279
E.7.1 Cas de variations brutales de géométrie 280
E.7.2 Affectation des conditions limites latérales des couches 282

DEDALE est un système de modélisation tri-dimensionnel simulant les écoulements transitoires et le transport de soluté non-réactif en milieu souterrain. Le mouvement peut être modélisé selon les trois dimensions de l'espace au sein d'un milieu de géométrie quelconque, hétérogène et anisotrope. Les zones saturée et/ou non saturée peuvent être représentées.

Nous nous attacherons ici à décrire la formulation mathématique des mécanismes simulés et le mode de résolution des équations. Les deux dernières parties de cette annexe décrivent la conception originale du pré-processeur de DEDALE que nous avons amélioré et les nouvelles fonctionnalités intégrées.

E.1 Historique du développement du code

DEDALE a été co-développé par le LHF (Laboratoire Hydraulique de France) aujourd'hui rattaché à Sogreah, Enel/Cris (Electricité italienne) et Sogreah.

C'était au départ (à la fin des années 80) un code simulant écoulement et transport en 2 dimensions, Dédale2D, développé par le LHF et Sogreah . A partir du code 2D a été développé Dédale3D. Le moteur de calcul a été réalisé par l'Enel/Cris sur les spécifications détaillées du LHF. Les pré- et post-processeurs du système ont été développés par le LHF en 1991.

Le système DEDALE utilisé actuellement pour les études Sogreah correspond aux résultats de ces développements, Dédale3D-V2.4.

Depuis lors, l'Enel a développé un nouveau module de calcul (1996), essentiellement caractérisé par des solvers pour l'écoulement et le transport beaucoup plus performants que ceux de la version utilisée actuellement. Ce nouveau module de calcul a été vérifié par l'Enel sur la batterie de cas tests V2.4 [LHF *et al.*, 1993]. Il n'est pas encore utilisé par Sogreah pour ses études.

En parallèle, Sogreah-LHF a développé un nouveau pré-processeur plus adapté aux besoins des utilisateurs, c'est-à-dire facilitant la construction du modèle conceptuel préalable aux simulations. Ce nouveau pré-processeur est peu utilisé par Sogreah pour ses études.

Le système DEDALE sur lequel nous travaillons actuellement comporte les nouveaux pré-processeur et module de calcul.

E.2 Equations générales

Le module de calcul résout les équations de l'écoulement et du transport de manière couplée [Aboujaoudé *et al.*, 1990], à la fois dans la zone saturée et la zone non-saturée.

E.2.1 Milieux saturé et non-saturé

Ce sont les mêmes équations de comportement qui gouvernent les milieux saturé et non-saturé. Le milieu poreux est décrit par l'intermédiaire du paramètre porosité effective en zone saturée et par la teneur en eau θ en zone non saturée.

Nous écrivons les équations avec les paramètres θ et K, en se rappelant que pour faire le lien avec les zones saturée et non saturée, il suffit de se reporter aux paramètres suivants :

Milieu saturé		**Milieu non saturé**
θ_s	$\Longleftrightarrow$	θ
K_s	$\Longleftrightarrow$	$K(\theta)$

avec θ la teneur en eau du milieu poreux ;
θ_s la teneur en eau à saturation ;
K_s la perméabilité à saturation en eau ;
$K(\theta)$ la perméabilité fonction de la teneur en eau du milieu.

E.2.2 Construction de l'équation de l'écoulement

L'équation de l'écoulement est construite à partir de l'équation de continuité en milieu poreux, de la loi de Darcy, des lois induites par la prise en compte du milieu non-saturé [de Marsily, 1994].

E.2.2.1 Equation de continuité

L'équation de continuité exprime, pour un fluide compressible en l'absence de milieu poreux, la conservation de la matière établie dans un élément de volume fixe. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$div\,(\rho_w \overrightarrow{u}) + \frac{\partial \rho_w}{\partial t} = 0 \tag{E.1}$$

avec ρ_w la masse volumique du fluide [ML^{-3}] ;
u_x, u_y, u_z les composantes du champ de vitesse (fonctions du temps) ;
t le temps [T].

On en déduit l'équation de continuité appliquée à l'intérieur des pores. La déformation du milieu poreux avec les variations de la saturation en eau étant négligée.

$$div\left(\rho_w \overrightarrow{U}\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_w \theta\right) + \rho_w q = 0 \tag{E.2}$$

avec U la vitesse fictive moyenne de Darcy du fluide dans le milieu poreux [LT^{-1}] ;
θ la teneur en eau volumique du milieu ;
q le terme source volumique, prélèvement ou apport d'eau [T^{-1}].

E.2.2.2 Equation dynamique : Loi de Darcy

La loi de Darcy permet de calculer le champ de vitesse décrit par un fluide à travers un milieu poreux. Cette vitesse de filtration est fonction des propriétés hydrodynamiques du fluide et de la formation géologique ainsi que de la pression d'eau qui y règne.

$$\overrightarrow{U} = -\frac{\overline{\overline{k}}}{\mu}\left(\overrightarrow{grad}p + \rho_w g \overrightarrow{grad}z\right) \tag{E.3}$$

avec μ la viscosité dynamique du fluide [$ML^{-1}T^{-1}$] ;
$\overline{\overline{k}}$ le tenseur de perméabilité intrinsèque [L^2] ;
z la cote du point [L] ;
p la pression interstitielle au point de cote z ;
g l'accélération de la pesanteur [LT^{-2}].

La vitesse de Darcy est une vitesse apparente de circulation dans le milieu poreux. Pour avoir une vitesse de pore, il faut la diviser par la porosité effective.

En introduisant la perméabilité K et la charge hydraulique, on obtient pour un fluide de densité variable :

$$\overrightarrow{U} = -\overline{\overline{K}}\left(\overrightarrow{grad}h + (h+z)\frac{\overrightarrow{grad}\rho}{\rho}\right) \tag{E.4}$$

La charge hydraulique en un point, pour un fluide incompressible et soumis à la gravité, s'écrit :

$$h = \frac{p}{\rho_w g} - z$$

La cote est ici comptée positivement vers le bas et le terme de charge dynamique est négligé.

E.2.3 Equation de l'écoulement

L'équation gouvernant l'écoulement est déduite des équations de E.2 et E.4.

$$\frac{\partial\left(\rho_w\theta\right)}{\partial t} = div\left(\rho_w K\left(\overrightarrow{grad}h + (h+z)\frac{\overrightarrow{grad}\rho_w}{\rho_w}\right)\right) + \rho_w q \tag{E.5}$$

E.2.4 Lois induites par la prise en compte du milieu non-saturé

Pour prendre en compte le milieu non-saturé, DEDALE fait appel à des lois de variation de la perméabilité et de la succion capillaire en fonction de la teneur en eau [Aboujaoudé *et al.*, 1990]. Ce sont des formules expérimentales, qui nécessitent la connaissance de paramètres spécifiques au sol étudié, le plus souvent déduits de calage avec des expériences en laboratoire ou issues de la littérature.

E.2.4.1 Variation de la perméabilité du milieu en fonction de la teneur en eau

Plusieurs solutions analytiques peuvent être utilisées pour calculer la perméabilité en fonction de la teneur en eau (tableau 1).

$$K = f_1\left(\theta\right)$$

Brooks and Corey			
$K\left(\theta\right) = K_s\theta^a$	avec	θ	la teneur en eau du sol ;
		K_s	la perméabilité à saturation ;
		a	paramètre à ajuster en fonction du sol.
Averjanov			
$K\left(\theta\right) = K_s\left(\frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^b$	avec	θ_s	la teneur en eau à saturation ;
		θ_r	teneur en eau résiduelle ;
		b	paramètre à ajuster en fonction du sol.
Mualem			
$K\left(\theta\right) = K_s\left(\frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^{\frac{1}{2}}.\left[1-\left(1-\left(\frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2$	avec	m	paramètre à ajuster en fonction du sol.

TAB. 1 – *Représentations de la perméabilité du milieu en fonction de la teneur en eau*

E.2.4.2 Variation de la succion capillaire en fonction de la teneur en eau

La succion capillaire est définie comme étant $\Psi = -p$, avec p pression négative caractéristique de la zone non saturée.

$$\Psi = f_2\left(\theta\right)$$

Plusieurs solutions analytiques peuvent être utilisées pour calculer la succion capillaire (tableau 2).

Brooks and Corey			
$\Psi(\theta) = \Psi_s \left(\frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^{-\lambda}$	avec	θ_r	la teneur en eau résiduelle ;
		λ	paramètre à ajuster en fonction du sol ;
		Ψ_s	la pression d'entrée d'air.
Van Genuchten			
$\Psi(\theta) = \left[\left(\frac{\theta_s-\theta_r}{\theta-\theta_r}\right)^{\frac{1}{m}} - 1\right]^{\frac{1}{n}} . \frac{1}{\alpha}$	avec	m, n, α	paramètres à ajuster en fonction du sol
Brutsaert			
$\Psi(\theta) = \Psi_s \left(\frac{\theta_s-\theta_r}{\theta-\theta_r}\right)^{\frac{1}{b}}$	avec	b	paramètre à ajuster en fonction du sol.

TAB. 2 – *Représentation de la succion capillaire en fonction de la teneur en eau*

E.2.5 Construction de l'équation du transport

La loi de transport en solution est construite à partir des équations régissant les trois mécanismes de migration que sont la convection, la diffusion et la dispersion. Ils correspondent respectivement à l'entraînement des molécules de soluté dans le mouvement du fluide, au mouvement lié à l'agitation moléculaire et à la dispersion liée à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux [de Marsily, 1994].

E.2.5.1 Transport par convection

Le transport par convection seule est décrit par l'équation E.6, traduisant la variation de la masse de l'élément dans le volume par unité de temps égalée au flux massique de l'élément transporté par convection.

$$- div\left(C\overrightarrow{U}\right) = \omega_c \frac{\partial C}{\partial t} \tag{E.6}$$

avec U la vitesse de Darcy $[L/T^{-1}]$;
ω_c la porosité effective du milieu, considérée comme constante dans le temps ;
C concentration de l'élément dans le fluide $[M/L^3]$.

E.2.5.2 Transport par diffusion

Le transport par diffusion est décrit par une loi de Fick :

$$div\left(d_m \overrightarrow{grad} C\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{E.7}$$

avec d_o le coefficient de diffusion moléculaire $[\mathrm{L}^2 T^{-1}]$.

E.2.5.3 Dispersion cinématique

Pour représenter le phénomène de dispersion, on adopte une loi de transfert analogue à une loi de Fick, avec un tenseur de dispersivité mesuré expérimentalement, voire adapté en tenant compte du facteur d'échelle.

$$\overrightarrow{\phi} = -\overline{\overline{D}}\left(\overrightarrow{grad}C\right) \tag{E.8}$$

avec ϕ le flux dispersif ;
$\overline{\overline{D}}$ le tenseur de dispersion [L^2T^{-1}].

Comme la perméabilité, la dispersion est un phénomène le plus souvent anisotrope, avec une composante longitudinale et deux composantes transversales (dans les deux directions orthogonales à la vitesse).

$$\overline{\overline{D}} = \begin{pmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{pmatrix} \tag{E.9}$$

et

$$D_L = \alpha_L \left|U\right| \text{ et } D_T = \alpha_T \left|U\right|$$

avec D_L coefficient de dispersion longitudinale [L^2T^{-1}] ;
D_T coefficient de dispersion transversale [L^2T^{-1}] ;
α_L dispersivité longitudinale [L] ;
α_T dispersivité transversale [L].

E.2.5.4 Equation gouvernant le transport

La loi de transport générale est déduite à partir des équations E.6, E.7 et E.8. La dispersion cinématique ne touche que la fraction d'eau mobile. Par simplification, on fait l'hypothèse que la concentration en soluté dans la fraction mobile se met instantanément en équilibre avec la fraction immobile par diffusion moléculaire.

$$div\left(\left(\theta d_m + \overline{\overline{D}}\right)\overrightarrow{grad}\left(\rho_w C\right) - \rho_w C\overrightarrow{U}\right) = \frac{\partial\left(\theta\rho_w C\right)}{\partial t} + \rho_w q C \tag{E.10}$$

E.3 Options possibles de DEDALE

L'utilisateur peut prendre en compte dans la construction de son modèle :

- la variation de la densité du fluide en fonction de la concentration en soluté (pour modéliser une interface eau douce - eau salée, par exemple, on doit tenir compte de la différence de densité des deux types d'eau) ;
- un retard lié à la sorption du solide sur la matrice solide du sol ;
- une diminution de la masse de soluté au cours du temps qui peut être appliqué à la dégradation biotique ou abiotique d'un soluté, ou la décroissance radioactive.

E.3.1 Variation de la densité du fluide en fonction de la teneur en soluté

Une loi de variation de la densité du fluide en fonction de la teneur en soluté peut être intégrée au modèle :

$$\rho_w = f_3(C)$$

E.3.2 Coefficient de dégradation

La diminution de la masse de soluté en fonction du temps est imposée pour représenter la dégradation chimique ou biologique et la décroissance radioactive. Elle est introduite comme terme puits dans l'équation de transport E.10. Ce terme puits est représenté par un coefficient de décroissance exponentielle appelé ici λ.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda C$$

λ est fonction du temps de demie-vie T de la molécule transportée :

$$\lambda = \frac{ln2}{T}$$

E.3.3 Retard lié à la sorption

L'équation E.10 peut être modifiée pour intégrer un retard dans le déplacement du soluté dû à une adsorption - désorption du soluté sur la matrice solide. L'isotherme de sorption est ici linéaire, représentant un phénomène réversible instantané. L'introduction d'un phénomène de retard revient à diviser la vitesse de circulation du fluide dans l'espace poreux par un facteur R_d.

$$div\left(\left(\theta d_m + \overline{\overline{D}}\right)\overrightarrow{grad}\left(\rho_w C\right) - \rho_w C\overrightarrow{U}\right) = R_d\frac{\partial\left(\theta\rho_w C\right)}{\partial t} - R_d\rho_w\theta\lambda C \tag{E.11}$$

avec λ coefficient de dégradation $[T^{-1}]$;
R_d facteur de retard.

E.4 Conditions aux limites et conditions internes

Les conditions aux limites pouvant être utilisées pour représenter les conditions imposées par les limites du domaine [Aboujaoudé & Cabal, 1993] sont des conditions de potentiel , de flux et des conditions mixtes de potentiel et de flux, pouvant varier dans l'espace et dans le temps.

Conditions de potentiel (conditions de Dirichlet)

$$h_{limite} = h_{imposée}$$

Conditions de flux (conditions de Neumann)

$$\frac{\partial h}{\partial n} = f_{imp}$$

Conditions mixtes (conditions de Cauchy)

$$\frac{\partial h}{\partial n} = 0$$

ou

$$h_{limite} = h_{imposée}$$

Avec n, normale extérieure à la limite.

A partir de ces trois types de conditions pour la charge hydraulique et pour la concentration en soluté, sept types de conditions aux limites peuvent être construites (tableau 3).

Concentration Charge	C_{imp}	**Flux polluant nul**	**Entrée-Sortie libres**
H_{imp}	H_{imp}, C_{imp}	H_{imp}, imperméable au polluant	Charge imposée, entrée sortie libre
Flux imposé	Flux imposé	Frontière imperméable au polluant + évaporation	Flux imposé, entrée sortie libre
Surface de suintement			Surface de suintement

TAB. 3 – *Conditions aux limites dans Dédale*

Des conditions particulières peuvent également être imposées à des régions internes au domaine sous la forme de coefficients d'échange entre objets géologiques. Une des applications est la représentation de colmatage ou de barrières drainantes par exemple.

E.5 Schéma numérique

Dans la version de DEDALE actuelle, l'écoulement et le transport sont résolus par approximation des équations selon la méthode des différences finies implicites sur un maillage rectangulaire irrégulier. La discrétisation en temps des équations de l'écoulement et du transport fait appel à une méthode à pas fractionnaires de type process-splitting.

E.5.1 Equation de l'écoulement

L'équation non-linéaire de l'écoulement est résolue selon deux niveaux d'itérations par l'algorithme de Newton-Raphson. Cette méthode itérative consiste à calculer des vecteurs de correction successifs de la variable inconnue (ici la charge), jusqu'à la convergence [Aboujaoudé *et al.*, 1993]. Chaque vecteur de correction est issu de la résolution du système linéaire d'équations.

Discrétisation dans le temps

$$\rho^n \left(\frac{\theta^{n+1} - \theta^n}{\Delta t_n} \right) + div \left(\overrightarrow{J} \right) = -\theta^n \left(\frac{\rho^n - \rho^{n-1}}{\Delta t_{n-1}} \right) + \rho^n S^n \tag{E.12}$$

avec $\overrightarrow{J}$ le flux à travers une interface.

$$\overrightarrow{J} = -\rho^n K^n \left(\overrightarrow{grad} H^{n+1} + \left(H^{n+1} + z \right) \frac{\overrightarrow{grad} \rho^n}{\rho^n} \right)$$

E.5.2 Equation du transport

Discrétisation dans le temps

L'équation de transport est écrite ici pour des éléments conservatifs (sans retard ni décroissance) :

$$\rho^n \frac{\theta^{n+1} C^{n+1} - \theta^n C^n}{\Delta t^n} + div\left(\overrightarrow{J}\right) = div\left(\rho^n \overline{\overline{D_2^{n+1}}} \overrightarrow{grad} C^n\right) - \frac{\rho^n - \rho^{n-1}}{\Delta t_{n-1}} C^n + \rho_n S C_n \tag{E.13}$$

avec : $\overline{\overline{D_1}}$ la partie diagonale du tenseur de diffusion (diffusion moéculaire et dispersion mécanique) ;
$\overline{\overline{D_2}}$ la partie complémentaire du tenseur de dispersion.

et $\overrightarrow{J}$ le flux de soluté.

$$\overrightarrow{J} = \rho^n \overrightarrow{U}^{n+1} C^{n+1} - \rho^n \overline{\overline{D_1^{n+1}}} \overrightarrow{grad} C^{n+1}$$

Discrétisation dans l'espace

L'équation de transport est discrétisée dans l'espace selon le schéma du type *Power Law Scheme* [Patankar, 1980], dans lequel on introduit une pondération des schémas centré et décentré amont en fonction du nombre de Péclet.

E.5.3 Résolution

Le maillage est géré par une table de connectivité. Cette méthode permet de s'affranchir de la technique classique de gestion de maillage qui consiste à numéroter les points suivant 3 indices (correspondant aux 3 directions de l'espace). Le maillage était alors balayé par l'intermédiaire de boucles imbriquées. La table de connectivité permet de diminuer l'espace mémoire requis et d'augmenter la rapidité des calculs.

Les systèmes d'équations linéaires sont résolus par les solveurs MPCG pour l'écoulement (Gradient Conjugué Préconditioné Modifié) et Bi-CGSTAB (Préconditionnement Jacobi) pour le transport.

E.6 Nouveau pré-processeur

E.6.1 Généralités sur le fonctionnement

En premier lieu, le modèle conceptuel (schématisation de la réalité) est intégré dans l'outil de modélisation :

1. l'extension du domaine qui doit être prise en compte ;

2. les caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives des matériaux constituant le domaine ;
3. les conditions hydrauliques et les conditions liées à la migration de substances polluantes aux limites géographiques du modèle ;
4. les lois d'écoulement du fluide et les lois de migration des substances polluantes.

La construction de la géométrie se fait par imbrications d'objets géologiques (addition ou soustraction d'objets). Chaque objet géologique fait référence à une géométrie, un sol (propriétés hydrodynamiques) et des conditions aux limites.

Une fois la géométrie finalisée, une grille est calquée par dessus. On obtient la géométrie maillée. Lors du calage d'un modèle, l'utilisateur apporte des modifications à ses objets géologiques sans devoir accéder aux mailles, puis resuperpose la grille.

Les points de calcul sont affectés au sein de chaque maille en respectant la règle d'équidistance des deux points de calcul, par rapport à l'interface de maille qui les sépare (figure 1).Le maillage de Dédale est de type "écossais" (voir figure 2).

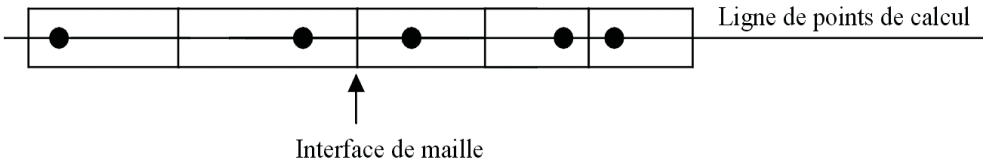


FIG. 1 – *Répartition des points de calcul dans les mailles*

La figure 2 ci-dessous donne l'exemple d'un maillage calqué sur un domaine bicouche 3D comportant un panache polluant.

E.6.2 Nouvelles fonctionnalités finalisées pendant l'élaboration de cette thèse

Lors de ces travaux, le nouveau pré-processeur de Dédale a été finalisé et implanté.

De façon sommaire, il doit faciliter le travail du modélisateur :
- d'une part, pour la construction du modèle (c'est-à-dire l'introduction des données hydrogéologiques "de terrain" au sein du modèle numérique)
- et, d'autre part, pour son calage(qui consiste à modifier les données du modèle les moins connues, à simuler ensuite l'écoulement de l'eau et des polluants dans le cadre de ce nouveau contexte et à vérifier si les phénomènes simulés sont similaires à ceux qui ont été observés).

Le nouveau pré-processeur garde les avantages de l'ancien (imbrications d'objets), mais il permet d'une part, l'entrée d'objets plus complexes, dont des surfaces irrégulières de type TINs [1] et,

[1] *Triangular Irregular Network.*

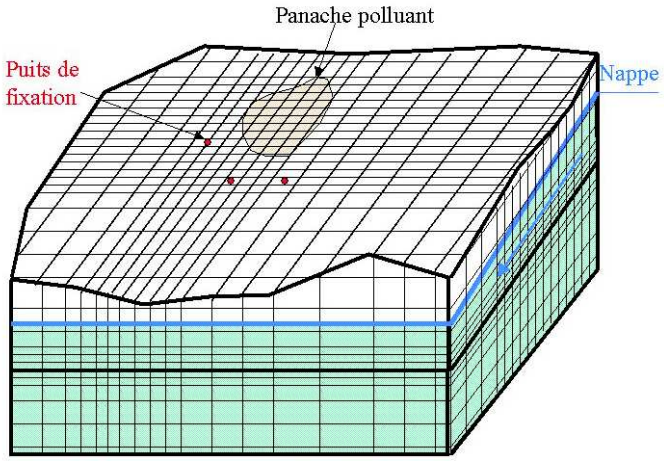


FIG. 2 – *Exemple de raffinement d'un maillage calqué sur 2 couches géologiques*

d'autre part, une gestion de l'information facilitée (par le biais de fichiers textes uniquement). Le domaine est défini à partir d'une liste de volumes 3D et de leurs composantes (surfaces des volumes, sols, conditions aux limites).

Les développements réalisés sur le pré-processeur pendant l'élaboration de la thèse ont permis de rendre la définition des nouveaux objets géologiques opérationnelle, c'est à dire d'aboutir à :
- une affectation correcte des sols, des conditions aux limites et des surfaces de débit imposés par l'utilisateur ;
- une gestion de l'imbrication des objets qui garantisse la cohérence de la distribution des sols et des conditions aux limites ;
- l'implantation de nouvelles fonctionnalités selon les besoins manifestés.

Les développements ont été vérifiés sur des cas complexes de géométrie et sont opérationnels.

Nous présentons ici les grandes lignes des developpements qui ont été réalisés, les résultats obtenus ainsi que des exemples de problèmes rencontrés.

E.6.2.1 Définition des surfaces 3D complexes

Avec l'ancien pré-processeur, l'utilisateur disposait, pour définir ses objets géologiques, de formes simples (briques, cylindres, secteurs angulaires...) peu adaptées à la pratique de l'hydrogéologie. Les développements complémentaires ont eu pour objectif d'intégrer directement des informations hydrogéologiques telles qu'une topographie ou des interfaces de couches (déduites de MNT [2] ou de logs de forages), ceci par le biais de surfaces 3D complexes. Ainsi, un nouvel objet, le TIN, qui est un format courant de stockage des surfaces 3D (voir figure 4) a été intégré au pré-processeur.

Les objets 3D sont déduits à partir de la définition des surfaces inférieures et supérieures de couche et des caractéristiques physiques du sol constituant la couche.

[2] Modèle Numérique de Terrain.

Les surfaces verticales reliant la surface supérieure et inférieure de la couche (de façon à définir complètement l'enveloppe 3D de la couche) sont générées automatiquement.

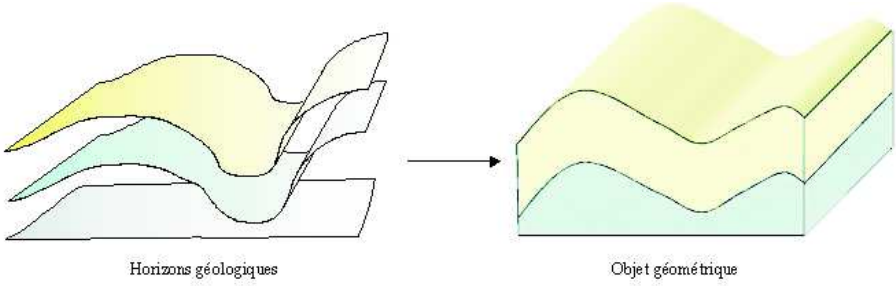


FIG. 3 – *Principe de génération du domaine 3D*

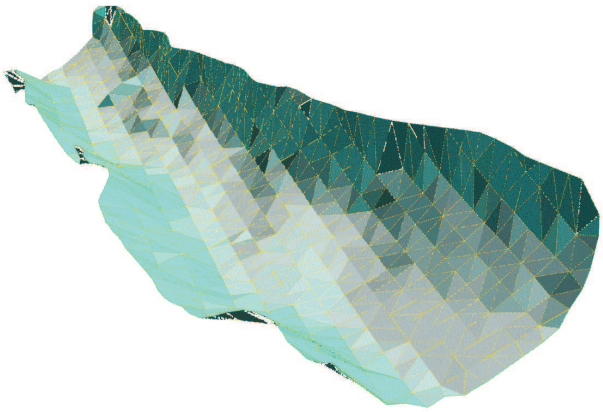


FIG. 4 – *Exemple de tin*

E.6.2.2 Nouveau mode de définition des rivières

A la base, le mode de définition des rivières était calqué sur la définition des couches : l'extension géométrique de la rivière était définie par un volume 3D de la même manière qu'une couche de sol. Un deuxième mode de définition des rivières a été implémenté, le mode *polyligne* pour pallier le cas d'une rivière étroite, difficile à définir avec le mode volume 3D.

Ce mode permet de définir une rivière à partir d'une ligne 2D. Cette ligne est plaquée sur la topographie et interprétée automatiquement comme un objet 3D de largeur égale à une épaisseur de maille selon les axes O_x ou O_y. L'épaisseur verticale de la ligne est fournie par l'utilisateur. Le mode polyligne présente les mêmes propriétés que le mode volume (chaque segment de la

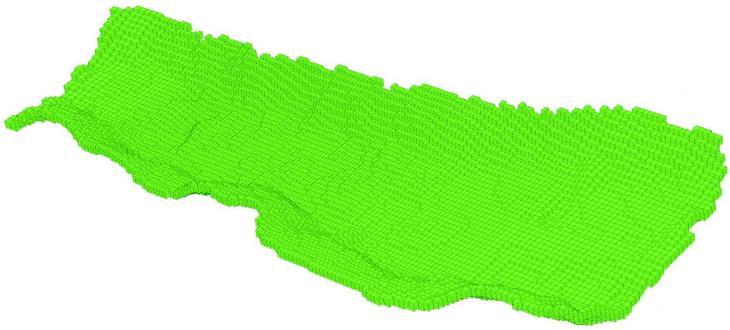


FIG. 5 – *Couche géologique associée*

polyligne porte ses propres conditions aux limites et surfaces de contrôle de débit).

Les deux modes de définition des rivières permettent de couvrir tous les cas de figure de géométrie de rivière, en privilégiant toujours l'approche conceptuelle. En effet, quel que soit le maillage choisi, ou même dans le cas où celui-ci a été modifié par la suite, les mailles "rivières" correspondent toujours à la localisation de la rivière définie d'après les données terrain.

E.6.2.3 Nouveau mode de définition d'une source polluante

A la base, il existait un seul mode d'introduction de puits ou de sources d'eau ou soluté dans le modèle : le débit $[L^3T^{-1}]$ et la concentration $[ML^{-3}]$ de fluide injecté ou pompé étaient imposés ponctuellement sur une verticale d'épaisseur donnée, dans l'idée de modéliser des pompages ou injection dans des forages ou des déversements ponctuels (pollution accidentelle par exemple).

Cette mode de représentation ne permettait donc pas de représenter des pollutions plus diffuses (comme les pollutions agricoles ou des pollutions à l'échelle d'un site industriel).

Un deuxième mode de définition a donc été intégré, permettant d'imposer un débit par volume de sol $[L^3_{fluide}L^{-3}_{sol}T^{-1}]$ et une concentration $[ML^{-3}]$ de fluide injecté ou pompé, pour représenter les puits/source diffus.

E.6.2.4 Amélioration du contrôle des flux circulant dans le modèle

Le contrôle des flux susceptibles de circuler au sein du domaine est décidé par l'utilisateur au niveau du pré-processeur par la définition de surfaces de contrôle de débit. Ces surfaces de contrôle constituent un outil puissant pour vérifier la convergence numérique d'un modèle. Elles font partie intégrante de la géométrie.

L'utilisateur doit pouvoir introduire des surfaces de contrôle des flux n'importe où dans son domaine (pour connaître quels flux circulent entre deux sols, entre le modèle et ses limites, ou encore entre une rivière et les formations géologiques encaissantes).

Pour cela, les fonctionnalités suivantes ont été finalisées :

– contrôle des flux au droit de chaque surface définie par l'utilisateur ;
– contrôle des flux au droit de chaque face verticale limitant un volume 3D ;
– contrôle des flux en interne du domaine (par le biais de surfaces ou volumes 3D internes) ;
– contrôle des flux rivière-encaissant.

E.6.2.5 Prise en compte d'une géométrie variable

La prise en compte d'une géométrie variable en cours de calcul est nécessaire quand on doit simuler des écoulements souterrains dans un contexte de mines à ciel ouvert où la position des fronts de taille et déblais évolue régulièrement. La géométrie variable été abordée dans le cadre d'un projet européen *Inco-Copernicus* dont l'objectif est de construire un prototype de système d'aide à l'évaluation de l'impact des pompages nécessaires au dénoyage de mines à ciel ouvert sur le niveau des eaux souterraines et de surface au voisinage des mines. Ce système d'aide à la décision serait couplé à un modèle 3D.

Les implications d'une géométrie variable sont diverses.

1. L'évolution des fronts de taille doit être intégrée dès la construction de la géométrie du modèle [3].
2. La géométrie variable nécessite un traitement automatique de l'évolution de l'affectation des conditions aux limites, voire du domaine maillé au rythme des excavations (voir figure 6). Pour chaque nouvelle configuration des excavations de la mine, les conditions aux limites doivent être décalées dans l'espace et recalculées. Le raffinement du maillage doit être adapté aux différents profils de coupe [4]. Il y a deux possibilités : soit la discrétisation de l'espace prend en compte l'ensemble des fronts de taille, soit la discrétisation est recalculée au fur et à mesure des changements de géométrie imposés.

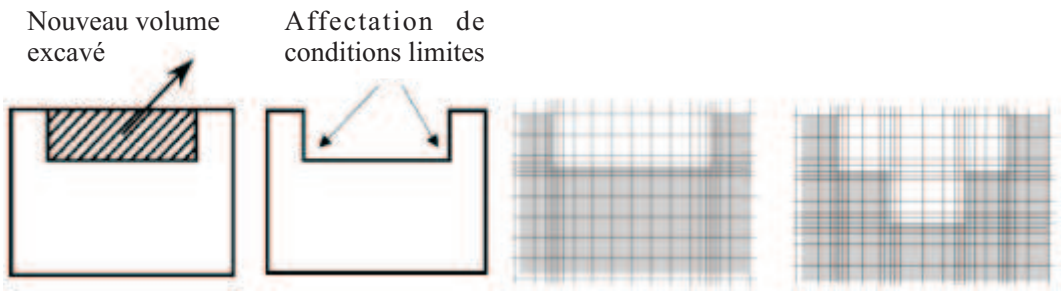


FIG. 6 – *Représentation des profils de taille par imbrications d'objets, et évolution nécessaire du maillage et des conditions aux limites*

La solution proposée a été la suivante : chaque configuration de front de taille et de déblais est retranscrite en une géométrie. La chronologie des géométries est fournie au module de calcul. A chaque changement de géométrie, le module de calcul génère un fichier d'état des charges, charge la nouvelle géométrie et les nouvelles conditions aux limites et initiales.

[3] La gestion des variations de géométrie peut être facilement gérée par des chronologies d'imbrications d'objets géologiques.

[4] Pour la fidélité de la représentation géométrique du système et surtout pour des problèmes de résolution numérique.

E.7 Exemples de difficultés rencontrées lors de l'intégration des surfaces 3D au nouveau pré-processeur

Le nouveau pré-processeur, non encore finalisé, générait un certain nombre d'erreurs. Ces erreurs sont essentiellement liées à l'intégration des nouveaux objets géométriques qui conduit à des configurations de plus en plus complexes.

Ces erreurs sont essentiellement relatives à l'affectation des conditions aux limites, à la gestion des surfaces de débit, et à l'imbrication des nouveaux objets géométriques. Nous ne developperons ici que les problèmes relatifs à l'affectation des conditions aux limites, problèmes qui ont nécessité les plus grosses modifications dans le code [5].

Dans le cas de variations brutales de la géométrie, des erreurs de compilation de la géométrie peuvent se produire. Ces erreurs sont liées au fait que le raffinement du maillage n'est pas suffisant pour permettre l'affectation des conditions aux limites sur la surface de couche imposée par l'utilisateur. Ces problèmes de raffinement de maillage sont parfois insolubles pour des raisons de symétrie.

D'autres erreurs d'affectation des conditions aux limites pouvaient se produire :
- dans certains cas, les conditions limites n'étaient pas affectées aux surfaces verticales correspondantes ;
- certaines surfaces verticales ne possèdaient pas de conditions aux limites.

Ces problèmes ont été résolus en modifiant les algorithmes existants, voire en insérant des messages pour l'utilisateur lui demandant de modifier ponctuellement son domaine quand le cas de figure à traiter était trop lourd à implémenter [6].

E.7.1 Cas de variations brutales de géométrie

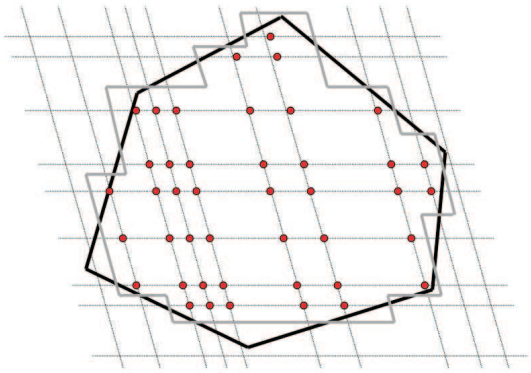


Fig. 7 – *Notion de segment de calcul*

Sur la coupe d'un domaine 3D quelconque de la figure 7, sont représentés le contour fourni par

[5] Les problèmes de gestion des surfaces de débit et des imbrications sont pour la plupart calqués sur les algorithmes d'affectation des conditions aux limites.

[6] Compromis entre la probabilité d'occurence du cas et la lourdeur de la routine à implémenter.

l'utilisateur (noir), les points de calculs implantés à partir du maillage utilisateur, et le contour maillé (gris).

Les points rouges sont des points internes au domaine. Chaque ligne pointillée est, dans cette configuration, un segment de calcul. Dans le cas de géométries complexes, plusieurs segments de calculs peuvent se succèder sur une même ligne (voir figure 8).

La notion de segment de calcul permet d'indiquer [7] quels sont les points qui sont à l'intérieur du modèle, ceux qui sont au bord et ceux qui sont à l'extérieur. Le segment de points de calcul (selon n'importe quelle direction de l'espace) est composé de points internes ou points sols (les points rouges de la figure 7), avec à chaque extrémité du segment, un point de bord qui permet de stocker l'information nécessaire à l'affectation des conditions aux limites respectives au segment. Au delà des points de bord, ce sont des points extérieurs.

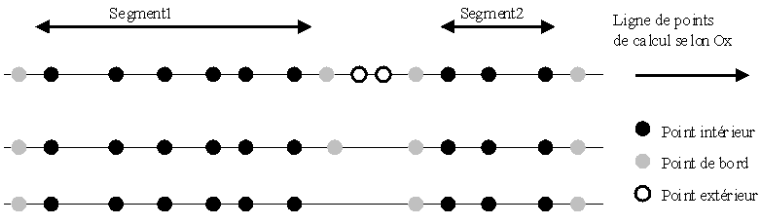


FIG. 8 – *Structure de segments de calcul*

Le module de calcul a besoin, pour une direction de l'espace donnée, de deux points de bord entre chaque doublet de segments de points de calculs. Ces deux points de bord permettent de stocker les conditions aux limites respectives à l'extrémité droite du premier segment et l'extrémité gauche du segment suivant.

Dans le cas de figure correspondant à la troisième ligne de la figure 8, les deux segments de calcul ne sont plus séparés que d'un point de bord. Ceci se traduit, lors de la compilation de la géométrie, par des erreurs dans la gestion des conditions aux limites en bord de domaine dans la mesure où pour chaque doublet de segments de calcul, une des deux conditions aux limites est écrasée par l'autre [8].

Ce type de configuration apparaît quand la surface à compiler par le pré-processeur présente des variations très brutales de géométrie ("creux aigus").

Le schéma 9 décrit le cas de figure auquel il faut apporter une solution :

Les points de bord séparant les segments de points de calcul 1 et 2 ont un rôle équivoque. Ils *devraient* porter à la fois les paramètres de la condition aux limites du pan Ouest et ceux du pan Est. En fait, ils

[7] Au module de calcul qui va ensuite résoudre les équations de l'écoulement de l'eau et de migration de la pollution.

[8] Alors que dans le cas de la première et de la deuxième ligne, le problème n'apparaît pas.

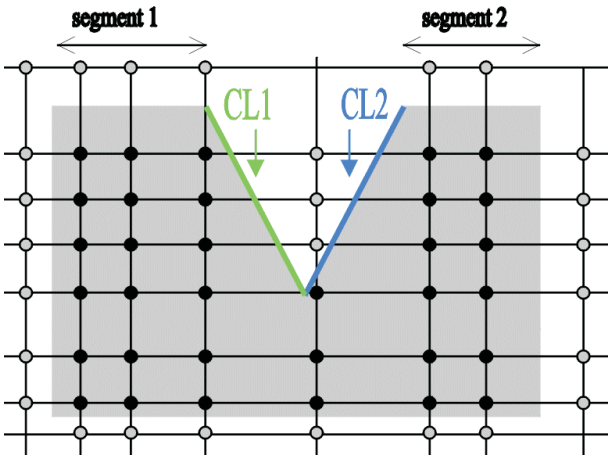


FIG. 9 – *Coupe 2D verticale d'objet géologique*

vont correspondre soit au pan Ouest soit au pan Est selon la chronologie de lecture, ce qui ne respecte pas la description du site qu'a faite l'hydrogéologue.

Plusieurs solutions étaient envisageables pour résoudre ce problème :

1. dédoubler la structure des points de bord, de manière à ce qu'ils puissent porter les deux types de conditions aux limites. Cette méthode nécessiterait de modifier le module de calcul[9].
2. raffiner le maillage pour faire passer deux lignes de points de calcul au niveau du creux en question. Cette idée a été abandonnée, elle aussi, car le raffinement déclanche souvent de nouveaux creux, les propage dans la direction Ox ou Oy orthogonale, et alourdit considérablement le maillage.
3. modifier la géométrie au noeud problématique quand cela est possible. Si cela ne change pas trop la géométrie imposée, le pré-processeur modifie la surface (le point de bord est remplacé par un point sol interne au volume et la limite se trouve décalée d'une épaisseur de maille). Si le préprocesseur doit combler plus de deux mailles, un message demande à l'utilisateur de modifier la discrétisation lui-même. En effet, dans ce cas, il y aurait un risque que le modèle numérique s'éloigne trop du modèle conceptuel défini par l'hydrogéologue.

Nous nous sommes aperçus que la troisième solution - combler automatiquement quelques points de bord - était la solution la plus efficace et la plus facile à mettre en oeuvre. Le nombre de points à combler augmente avec la taille du maillage, mais reste assez limité quel que soit le cas de figure. La majeure partie des cas de figure est résolue sans même faire appel à l'utilisateur.

E.7.2 Affectation des conditions limites latérales des couches

Les conditions aux limites latérales sont attribuées aux surfaces verticales se raccordant au toit (surface supérieure) et au mur (surface inférieure) d'un objet géologique.

[9]Et donc rendrait les différentes versions de Dédale incompatibles entre elles.

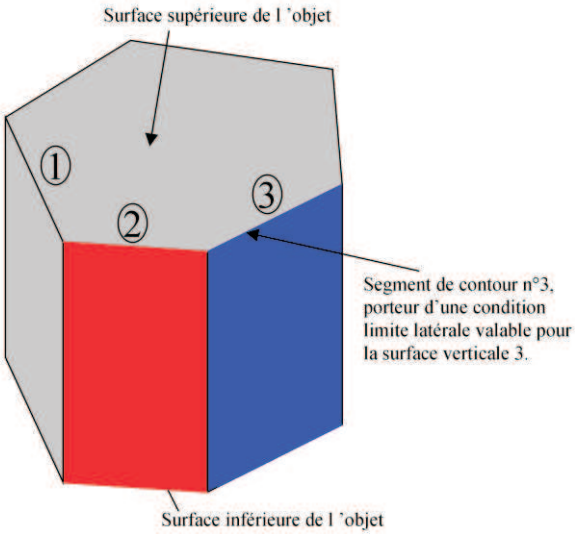


FIG. 10 – *Notion de segment de contour*

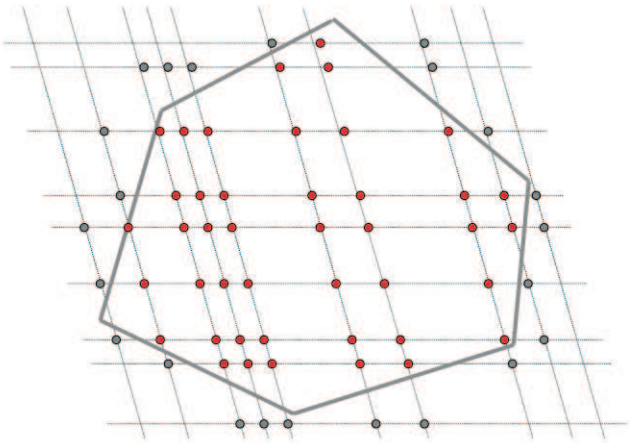


FIG. 11 – *Distribution des points de bord dans le plan (x,y)*

Une condition aux limites est affectée à chaque segment du contour de la couche définie par l'utilisateur (figure 10).

A l'échelle des points de calcul, cela se traduit de la façon suivante. Considérons la coupe selon le plan (x,y) d'un domaine modélisé de la figure 11 ; au sein de la routine du pré-processeur qui affecte les conditions aux limites aux points de bord du domaine, toutes les lignes de direction O_x et O_y passant par les points internes (points rouges) doivent être parcourues. Au droit de chaque segment du contour de couche, l'algorithme parcourt tous les points de bord (points bleus) et affecte les conditions aux limites imposées par l'utilisateur, selon O_x et selon O_y.

Un problème était que de mauvaises conditions latérales étaient affectées à des points de bord. C'est à dire que lors du traitement d'un segment du contour de la couche, l'algorithme d'affectation des conditions aux limites ne traitait pas les points de bord correspondant à l'emprise du segment de contour en question, et pouvait déborder ou se décaler sur les segments voisins. La figure 12 montre l'ensemble des points de bord correspondant à l'emprise du segment souligné.

Dans certaines configurations géométriques (points de bords excentrés par rapport à l'extension latérale du segment de contour, mais appartenant tout de même à l'emprise du segment, voir l'encadré bleu de la figure 13) les conditions aux limites n'étaient pas affectées ou étaient attribuées au segment de contour voisin.

Ceci est lié au fait que l'algorithme ne parcourt qu'une seule direction de l'espace pour l'affectation des conditions aux limites, la direction selon laquelle le maillage est le plus raffiné. A partir de la direction de l'espace principale, l'algorithme rayonne ponctuellement dans la direction perpendiculaire. Dans la configuration de la figure 13, la direction principale est O_x. Les cinq premières lignes sont parcourues et les conditions aux limites sont affectées pour chaque point de bord rencontré, selon O_x puis selon O_y. La sixième ligne n'est pas parcourue puisqu'elle n'appartient pas à l'emprise du segment de contour, donc les conditions selon O_x <u>et</u> selon O_y ne sont pas affectées, alors qu'une condition selon O_y aurait dû être affectée.

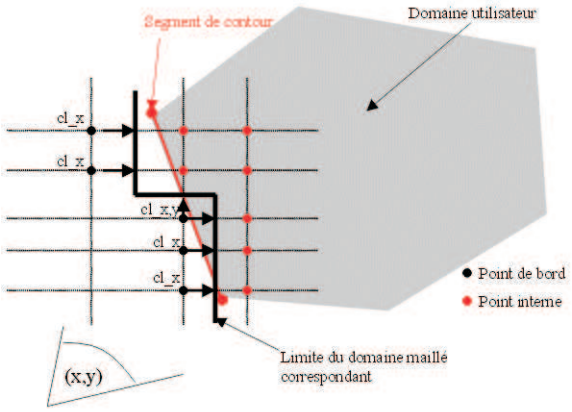


FIG. 12 – *Affectation des conditions limites latérales sur un contour*

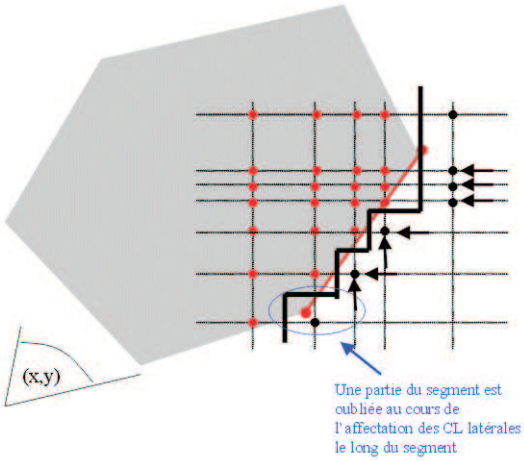


FIG. 13 – *Problème d'affectation des conditions aux limites latérales*

Ces erreurs ont été corrigées en écrivant une routine qui détermine exactement les points de bord appartenant à l'emprise d'un segment quel que soit le maillage.

Annexe F

Mode d'entrée des données du module réactif dans Dédale 3D

F.1 Présentation du format

Le module réactif se décompose en deux éléments :

1. le schéma réactionnel,
2. la liste des constantes de dégradation pour les deux milieux.

Le schéma réactionnel doit être fourni à Dedale selon un formalisme imposé. Considérons la réaction suivante, qui rassemble l'ensemble des mécanismes que l'on souhaite représenter :

$$P1 + R1 \xrightarrow{\lambda_{P1}} F1 + F2$$

P1 correspond au composé père de la réaction, F1 et F2 sont des produits fils potentiels. R1 est un réactif de la réaction pouvant avoir un effet limitant (Ae^- pour l'oxydation du carbone organique biodégradable ou le substrat lui-même pour la dégradation des solvants chlorés fortement halogénés).

La transcription de la réaction en formalisme DEDALE est présentée dans le tableau 1.

	Père	**Fils 1**	**Coef. F1**	**Fils 2**	**Coef. F2**	**Réactif**	**Coef. R**
Réaction 1	P1	F1	$Y_{F1/P1}$	F2	$Y_{F2/P1}$	R1	$Y_{R1/P1}$

TAB. 1 – *Formalisme Dédale 3D d'une réaction quelconque*

F.2 Retranscription du cas d'application

Le cas d'application est retranscrit en formalisme Dédale dans le tableau 2.

	Père	**Fils 1**	**Coef F1**	**Fils 2**	**Coef F2**	**Réactif**	**Coef R**
R. anaérobie	PCE	TCE	$Y_{TCE/PCE}$	Cl	$Y_{Cl/PCE}$	aucun	aucun
R. anaérobie	TCE	DCE	$Y_{DCE/TCE}$	Cl	$Y_{Cl/TCE}$	aucun	aucun
R. anaérobie	DCE	CV	$Y_{CV/DCE}$	Cl	$Y_{Cl/DCE}$	aucun	aucun
R. aérobie	CO_b	aucun	aucun	aucun	aucun	Ae^-	Y_{Ae^-/CO_b}
R. aérobie	DCE	Cl	$Y_{Cl/DCE}$	aucun	aucun	aucun	aucun
R. aérobie	CV	Cl	$Y_{Cl/CV}$	aucun	aucun	aucun	aucun
R. aérobie	CO_{db}	aucun	aucun	aucun	aucun	Ae^-	$Y_{Ae^-/CO_{db}}$

TAB. 2 – *Formalisme Dédale 3D du schéma réactionnel étudié*

La liste des coefficients de dégradation pour les deux milieux, pour le cas ci-dessus, est présentée tableau 3.

Composé	**Cte de dégradation anaérobie**	**Cte de dégradation aérobie**
PCE	λ_{PCE}	0.0
TCE	λ_{TCE}	0.0
DCE	λ^1_{DCE}	λ^2_{DCE2}
CV	λ^1_{CV}	λ^2_{CV}
Cl	0.0	0.0
CO_b	$\lambda^1_{CO_b}$	$\lambda^2_{CO_b}$
CO_{db}	$\lambda^1_{CO_{db}}$	$\lambda^2_{CO_{db}}$

TAB. 3 – *Coefficients de dégradation respectifs aux deux plages redox*

Annexe G

Liste des références utilisées, propres au site de Sermaise

[0] Etudes et investigations complémentaires, Sermaise, Rapports d'avancement 1 à 6 et rapport final et rapports spécifiques aux différentes interventions réalisées sur site. Gester, CSD-Azur, Sogreah. Septembre 2001-Juin 2003.

[1] Mission d'Inspection sur le site pollué des anciens établissements Gerber à Sermaise dans l'Essonne. Conseil Général des Ponts et Chaussées, février 2000.

[2] Suivi de la qualité biologique de deux bras de l'Orge, Site de Sermaise, Campagne 1999. Eau Milieu Vivant, novembre 1999.

[3] Site Debono, Analyses du milieu " eau ". Présentation Communes de St Chéron et Sermaise, juillet 1999.

[4] Commune de Sermaise (Essonne), site des établissements chimiques du Hurepoix. Dossier de consultation des entreprises, ADEME, avril 1999.

[5] Etude de diagnostic approfondi, Site industriel de GERBER. ATOS Environnement, août 1998.

[6] Reconnaissance de l'extension spatiale d'une dalle de grave ciment, Site de Sermaise. ATOS Environnement, mars 1998.

[7] Interprétation des résultats préliminaires analytiques, site Gerber. ATOS Environnement, décembre 1997.

[8] Interprétation des résultats analytiques obtenus après analyse d'échantillons solides, Site Gerber. ATOS Environnement, décembre 1997.

[9] Etude du site Gerber à Sermaise. Géoclean, mars 1997.

[10] Caractérisation des terres stockées sur le site de Gerber à Sermaise, Rapport final. IRH, 1994.

[11] Travaux de décontamination superficielle du site des établissements Gerber à Sermaise. GRS, avril 1994.

[12] Rapport de mise en oeuvre des techniques préliminaires de détection - caractérisation des pollutions résiduelles. CSD Azur, juillet 1993.

[13] Chantier de Sermaise, Rapport Final. Géoclean, juillet 1993.

[14] Chantier GERBER à Sermaise, Bilan des évacuations des déchets. Géoclean, mai 1993.

[15] Suivi de la qualité des eaux de l'Orge en amont et en aval du site Gerber pendant la résorption du dépôts de résidus industriels. IRH, février 1993.

[16] Suivi de l'environnement du site Gerber, synthèse des travaux. IRH, 1993.

[17] Etude complémentaire de l'Orge. ADEME, décembre 1992.

[18] Suivi de l'environnement du site Gerber, synthèse de l'évolution de mai à septembre 1992. Institut de Recherches Hydrologiques, 1992.

[19] Note sur les travaux de réhabilitation du site Gerber à Sermaise. Agence Nationale de la Récupération et l'Elimination des Déchets, décembre 1991.

[20] Etude de la décontamination du site de Sermaise. Agence Nationale pour la Récupération et l'Elimination des Déchets, juillet 1989.

[21] Usine Gerber, Essais de sol. SOLTEC, avril 1989.

[22] Compte rendu d'exécution de travaux complémentaires d'acidification et de pompages d'essai sur le forage de la société des Produits Chimiques du Hurepoix à Sermaise. BRGM, juin 1988.

[23] Note technique sur les pompages d'essai de longue durée effectués sur le forage de la société des Produits Chimiques du Hurepoix à Sermaise. BRGM, juin 1987.

[24] Etude hydraulique de l'Orge à Sermaise. SAFEGE, avril 1987.

[25] Réalisation d'un état zéro de la qualité chimique des nappes à l'aplomb de l'entreprise Debono, St Chéron. BRGM, juin 1984.

[26] M. Sahuc. Rapport de l'ingénieur subdivisionnaire des Mines. Ministère du Développement Industriel et Scientifique. 15/05/73.

[27] M. Cueille, Contrôleur de sécurité. Rapport d'enquête, incendie d'usine, le 13/04/67.

Annexe H

Activité des Etablissements Gerber et historique de la contamination

H.1 Nature de l'activité

Les Etablissements GERBER (ou Produits Chimiques du Hurepoix) ont exercé, de 1952 à 1993, une activité de régénération de solvants organo-halogénés classée en première classe au titre des rubriques suivantes listées tableau 1 :

Arrêté Préfectoral du 19/04/52	Extraction de corps gras - 125 - 1° - 1ère classe Hydrogénation des huiles - 181 - 2° - a - 2ème classe
Arrêté Préfectoral du 1/03/58	Dépôts de liquides inflammables - 254 - A- 2° - a - 1ère classe Fabrication d'hydrocarbures liquides par distillation - 235 - 2° - 2ème classe
Récépissé de déclaration du 13/04/59	Atelier d'emploi de liquides halogénés - 251 - 3ème classe
Arrêté Préfectoral du 2/08/68	Dépôts de liquides inflammables - 254 - A - 2° - a - 1ère classe Atelier d'emploi de liquides infammables - 258 - A - 2° - a - 1ère classe Distillation de liquides inflammables - 235 - 2° - 2ème classe Installation de combustion - 153 bis - 1° - 2ème classe

TAB. 1 – *Site Gerber : activités autorisées au titre de la législation sur les Installations Classées*

H.2 Pratiques environnementales et historique de la contamination

Les fûts réceptionnés pour régénération étaient stockés sur zone non imperméabilisée avec infiltration probable de polluant dans le sous-sol, du fait de l'altération des fûts par la rouille ou par les produits chimiques contenus. La société réceptionne des produits qu'elle ne peut pas traiter (huiles usagées, huiles solubles, produits non régénérables). Une grande quantité de déchets n'est donc pas éliminée.

Les informations collectées auprès des anciens employés et de la DRIRE révèlent que *les pratiques non autorisées d'épandage sur sol nu ou en fosse étaient courantes lors de l'exploitation* : de grandes quantités de produits à traiter étaient versées à même le sol et mélangées avec la terre, des déchets (culots de distillation, fûts...) étaient déversés dans des fosses et lagunes. Les sols ont été remaniés sur la quasi-totalité du site, sur une profondeur de 2 à 4 mètres.

Une grande lagune est localisable, d'après des photos de 1972-73, le long de la rive de l'Orge (zone marécageuse du site). Mais, il y a très peu d'information sur le fonctionnement de l'unité de distillation et la localisation précise des fosses :

- une "fosse naturelle de décantation et d'épandage" figure sur un plan des installations de distillation, daté du 23/01/59 [Mouton & Goubier, 1989], à proximité de l'unité de distillation (localisée vraisemblablement sous l'actuel parc à fûts) ;
- le rapport d'enquête du 13/04/67 qui fait suite à l'incendie de l'installation rapporte l'existence d'une fosse de 1500 litres destinée à recevoir le contenu des fûts en vue de pompage pour l'approvisionnement des alambics de distillation ;
- un rapport d'inspection du 15/05/73 note la présence de trois fosses creusées sur la propriété, dont les capacités unitaires estimées étaient de l'ordre de deux fois 1 000 m^3 et 4 000 m^3. Des produits liquides y étaient entreposés à l'air libre.

Ces fosses sont aujourd'hui remblayées et non localisables.

Les premiers rapports d'enquête de la DRIRE datent des années 1971-1972, suite aux plaintes d'habitants de St Chéron et Sermaise. En 1973, un amoncellement de l'ordre de 10 000 fûts de 200 litres est constaté sur le site. Un arrêté préfectoral de suspension provisoire, daté du 9/10/72, prescrit aux établissements Gerber d'évacuer les fûts pleins et les résidus liquides entreposés dans les fosses, et de recouvrir le terrain de 20 centimètres de sable. Au cours de deux années de suspension, les fosses sont rebouchées (on ne sait pas ce que sont devenus les contenus), l'équivalent d'un millier de fûts est incinéré dans un four mobile sur place, une autre partie des produits est déversée directement dans des rivières de la région. L'exploitant a également réaménagé ses aires de stockage (création de zones compartimentées pour le stockage des fûts). La partie marécageuse du site est remblayée. L'usine recommença à fonctionner en janvier 1975. Au redémarrage, il y a encore un stock de 6 000 à 8 000 fûts au lieu des 10 000. Il n'est pas possible de préciser le nombre de fûts effectivement évacués ou traités.

En 1983, le captage AEP de Sermaise, situé à quelques centaines de mètres en amont du site GERBER et qui capte la formation de la craie, est fermé en raison d'une contamination aux solvants chlorés. Une pollution significative de la nappe et des sols par des solvants chlorés, des BTEX et des phénols est détectée.

En 1984, une étude réalisée sur le site Gerber met en évidence l'existence de nombreux fûts enterrés, contenant des solvants chlorés. Un arrêté préfectoral demande l'enlèvement des déchets en 1984, un autre arrêté demande la mise en place d'un piège hydraulique en 1985. Depuis, *divers travaux ont précisé l'existence d'enfouissements -en vrac et en fûts- massifs sous le site, en particulier sous les alvéoles de stockage en béton construites en 1972-1973.* Il est probable que la plupart des enfouissements ont eu lieu pendant cette période.

Divers arrêtés préfectoraux ont mis en demeure les établissements Gerber de réaliser les études préalables à la décontamination du site, de faire dépolluer le site et de limiter le nombre de fûts stockés. La majeure partie des prescriptions émises par le Préfet n'est pas respectée. En janvier 1992, le DEPPR donne son accord au Préfet pour engager les travaux d'office, confiés à l'ADEME : extraction et traitement des fûts enterrés et construction d'un casier étanche pour les terres polluées. *La cessation d'activité et la liquidation judiciaire de l'entreprise sont ordonnées en 1993.*

H.3 Récapitulatif des études et travaux réalisés sur le site

Le tableau 2 récapitule les principaux travaux et études réalisés sur le site Gerber et ses environs depuis la mise en évidence de la contamination.

CPGF, 1984	**Mise en évidence de fûts**, mesures de qualité des eaux souterraines, investigations à la tarière et à la pelle mécanique, prospection magnétique.
GEREP, 1986	Fouille de 250 m3 au Nord Ouest des alvéoles de stockage, à proximité de l'Orge
ANRED, 1989	Excavation d'une quarantaine de fûts contenant des déchets liquides. Analyses du contenu de quelques fûts.
GEOCLEAN, 1993	Travaux d'excavation de fûts. **3 686 fûts excavés ; stockage de 7 900 m^3 de terres polluées sur le site**. 6 000 m^3 de terres faiblement contaminées ont été stockées dans un bassin étanche sur site. 1 900 m^3 de terres fortement polluées et contenant des PCB ont également été traitées sur site.
GRS Valtech, 1993-1994	**Evacuation de résidus correspondant à l'activité récente** (2 408 fûts, 1 650 t de résidus traités en vrac) et traitement.
ADEME, 1993-1996	L'ADEME initie plusieurs études sur la caractérisation de la pollution, notamment une étude confiée à l'IRH pour caractériser la pollution des terres excavées et une étude préliminaire de la pollution résiduelle confiée à CSD Azur. Les conclusions de ces études ont confirmé qu'**une bonne partie du site reste contaminée**.
Geoclean, 1998-1999	**Traitement des sols pollués excavés et stockés sur le site** (sur place et sur un site de décharge classe I).
Atos Environnement, 1998	**Mission de diagnostic approfondi** visant à caractériser la pollution résiduelle, à mettre en évidence les nuisances, évaluer les risques générés par la pollution et proposer des solutions optimales de réhabilitation du site.
Gester, CSD Azur et Sogreah 2001-2003	**Investigations complémentaires** (reconnaissance de l'hydrodynamique du site, de la zone source et du transfert polluant) et **étude de risques pour la santé**.

TAB. 2 – *Etudes et travaux réalisés sur le site Gerber (1984-2003)*

Annexe I

Récapitulatif des données disponibles sur le site Gerber

Sommaire

I.1 Campagnes piézométriques 299
I.2 Campagnes d'analyses des eaux souterraines 301
I.3 Données sols 301
I.4 Mesures de COT, DBO, DCO et COD sur les eaux souterraines et les percolats de sols 301

Cette annexe fait l'inventaire des diverses campagnes d'investigations réalisées sur le site Gerber et ses environs (du centre ville de Sermaise jusqu'au site Debono, situé à deux kilomètres en aval), ayant porté sur la mesure des niveaux d'eau, de qualité d'eau et de qualité de sols.
Cet inventaire n'inclut pas certaines investigations réalisées sur la période 2000-2002, telles que des jaugeages dans l'Orge, des essais de perméabilité (essais Lefranc et pompages d'essai), des essais de traçage, des investigations géophysiques et une Evaluation Détaillée des Risques, dans la mesure où les informations à mentionner à leur sujet l'ont déjà été dans le texte principal.

I.1 Campagnes piézométriques

Auteur	Date	Piézomètres concernés	Données
BRGM	1983	P1BRGM à P4BRGM (10 m de profondeur)	Cotes NGF de la nappe
ANRED	mars 1989	Piézomètres Dugénie (P1 à P14) et piézomètres P2, P3, P4 du BRGM	3 relevés en cotes NGF, les 5/04/89, 20/04/89 et 19/05/89
IRH	1992-1993	P1, P5, P9, P11, P12, P14 + captage St Chéron	11 relevés de février 1992 à février 1993 (cotes relatives par rapport au sommet du tube). Pas de nivellement des ouvrages.
ATOS	1997	Pzs30, Pzs21, Pzs22, Pzs25, Pzs23, Pzp28, Pzp33, Pzp19, Pzp17	A priori 3 campagnes réalisées en août, septembre, et novembre 1997. On ne dispose pas des relevés mais de valeurs indicatives dans un rapport ATOS pour le mois de septembre.
ADEME	août 2000 - janvier 2002	Piézomètres captant les alluvions et la craie [PZ1, PZ2 BRGM, PZ3 BRGM, PZ11, PZ14, PZ15, PZ16, PZ18, PZ29, PZ31, PZ32, PZ35, PZ37, PZ38, PZ39, PZII, PZIII, PZ57], piézomètres captant la craie [PZ17, PZ19, F1, PZ27, PZ28, PZI, PZ46, PZ47, PZ48, PZ59, PZ60, PZ61, PZ62], piézomètres captant les alluvions [PZ20, PZ23, PZ24, PZ26, PZ30, PZ43, PZ44, PZ45, PZ49, PZ50, PZ51, PZ53, PZ54, PZ55, PZ56, PZ58, PZ63, PZ64], site Debono [craie : P1LAPORTE, P2LAPORTE, P3LAPORTE, alluvions : P4LAPORTE, P'1, P'2, P'3, P'4, P'5, P'6], puits particuliers, échelles limnimétrique [E1 (vanne amont), E2 (vanne aval), E3 (aval immédiat du site), E4 (passerelle aval), E5 (Pont de la Mercerie)]	Campagnes mensuelles sur la plupart des piézomètres fonctionnels sur site Gerber et aux environs (l'aval lointain s'étend jusqu'au site Debono). Les 6 piézomètres les plus récemment implantés ont fait l'objet de une à deux campagnes seulement.
ADEME	mars 2002 - ?		suivi trimestriel imposé par arrêté préfectoral
BRGM (SITE DEBONO)	1984	P1L à P4L (3 dans la craie, un dans les alluvions)	1 relevé (repère local) recalé avec nivellement de 08/00 sur P1, P3, P4
Laporte Electronics (SITE voisin DEBONO)	1997	Piézomètres relevés : P1 à P4	Analyses des eaux régulières depuis 08/97 (en février, août, octobre, décembre 1998 et mars 1999).

Tab. 1 – *Campagnes piézométriques réalisées dans le cadre du suivi des sites Gerber et Debono*

Auteur	**Nb de campagnes**	**Date**	**Composés analysés**	**Ouvrages concernés**
BRGM 1983	1	17-18/10/83	CHCl3, CCl4, TCE et PCE	P1BRGM à P4BRGM + captage de SERMAISE.
CPGF 1984	1	pas de date (1984)	OHV	sondages temporaires T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9, T12 et T14
Mairie de Paris ?	1	1989	?	P1, P4 à P6, P8, P9, P11 à P14
CRECEP	1	1989	?	P1, P4 à P6, P8, P9, P11, P12
IRH 1989	1	pas de date	COD	P1 à P14
IRH 1989	1	pas de date	solvants chlorés, non chlorés et métaux	P7, P13 et P14
IRH 1991	1	pas de date	Microtox et POX	Echantillons non localisés, rapport non fourni.
IRH 1993	1	février 92	Physico-chimie, OHV, PCB, BTEX	P1, P5, P9, P10, P11, P12, P14 + Captage St Chéron
IRH 1993	10	de mai 92 à février 93	Physico-chimie, OHV, PCB, BTEX	P1, P5, P9, P10, P11, P12, P14 + Captage St Chéron
IRH pour ATOS 1998	1	5/11/97	OHV, BTEX, systématiques ; PCB, HAP, phénols, crésols, phtalates, métaux lourds sur certains ouvrages	PZ16 à PZ39, relevé non fourni.
SGS pour ATOS 1998	1	7/09/98	COV et semi-volatiles, PCB, métaux	PI, PII et PIII, relevé non fourni.
ADEME	trimes - triel	février 2001 - janvier 2002	OHV, phénols et chlorophénols, HAP, phtalates, BTEX, métaux, PCB, pesticides, solvants polaires, paramètres de l'atténuation naturelle.	Piézomètres captant les alluvions et la craie [PZ11, PZ14, PZ57], piézomètres captant la craie [PZ17, F1, PZ27, PZ28, PZI, PZ46, PZ47, PZ48, PZ59, PZ60, PZ61, PZ62], piézomètres captant les alluvions [PZ20, PZ23, PZ24, PZ43, PZ44, PZ45, PZ49, PZ58, PZ63, PZ64], site Debono [craie : P2LAPORTE], puits particuliers, rivière [E1 (vanne amont), E2 (vanne aval), E3 (aval immédiat du site), E4 (passerelle aval), E5 (Pont de la Mercerie)]
ADEME		mars 2002 - ?		suivi trimestriel imposé par arrêté préfectoral ?
BRGM 1984 (SITE DEBONO)	1	4/04/84	OHV	P1L, P2L, P3L, P4L
IRH pour ATOS 1998 (SITE DEBONO)	1	5/11/97	OHV, PCB, BTEX, HAP, phénols, crésol, phtalates, métaux lourds	P1L et P3L
DRIRE (SITE DEBONO)	5	De février 98 à mars 99	TCE et PCE sur P1L, P3L, P4L, TCA et DCE sur P4L, CCl4, CHCl3 sur P1L et P3L	Données partielles (certains paramètres/certains piézomètres) dans une note MISE du 20/7/99.

TAB. 2 – *Campagnes d'analyses de la qualité des eaux souterraines réalisées dans le cadre du suivi des sites Gerber et Debono*

Auteur	Date	Localisation des prélèvements	Paramètres analysés
IRH	1989	Echantillon moyen P7, P13, P14	BTX
GEOCLEAN	1992	Extraction de fûts et terres, remblaiement avec terres de décapage.	Concentrations moyennes des terres de décapage ayant servi au remblaiement de la fouille fournies
IRH	1994	Terres stockées dans lagune et dans tas.	Granulométrie, essais de lixiviation
GEOCLEAN	5/3/97	Zone lagune non excavée en 1992	Essais de percolation (métox, DCO, DBO, Hctot, AOX)
ATOS	1998	5 échantillons moyens dans les fouilles à la pelle, 22 échantillons ponctuels (4 à 1 m ; 6 à 2 m ; 1 à 3 m ; 6 à 4 m, 3 à 5 m ; 2 à 7 m)	OHV/BTEX sur 25 échantillons, PCB, phtalates sur 11 échantillons, HAP, phénols et crésols, chlorophénols, chlorobenzènes sur 2 échantillons moyens, métaux sur une échantillon témoin craie amont site + 7 échantillons HCTOT, COT sur 3 échantillons moyens + 4 ponctuels.
ATOS	6/3/98	5 échantillons dans la zone ouest du site à 3 m de profondeur et 3 échantillons à 4 mètres, en vue du projet d'implantation de la dalle GEOCLEAN.	OHV, PCB, BTX, Pesticides, métaux.
ADEME	2000 et 2001	analyses sur site de sols, de fûts, et de sédiments de l'Orge (41 échantillons dans la cadre de la caractérisation des terres peu polluées en 2000, 32 échantillons de sols et 15 échantillons de fûts dans la cadre de la caractérisation de la source en 2001)	OHV, phénols et chlorophénols, HAP, phtalates, BTEX, métaux, PCB, pesticides, solvants polaires, potentiel hydrique, matière organique, granulométrie.

TAB. 3 – *Campagnes d'analyses de la qualité des sols réalisées dans le cadre du suivi du site Gerber*

I.2 Campagnes d'analyses des eaux souterraines

I.3 Données sols

I.4 Mesures de COT, DBO, DCO et COD sur les eaux souterraines et les percolats de sols

Essais de percolation
Essais sur colonne IRH sur un sol pollué échantillonné en 1994 : suivi du relargage en COD (L/S varie de 0.66 à 6).
Essais sur 8 échantillons représentatifs de 8 zones des casiers 2, 3 et 8. (1997) : Suivi du relargage DBO5 et DCO (5 percolats jusqu'à L/S = 7), les échantillons représentent un panel de sols sains à pollués.
Essais de lixiviation
Tests de lixiviation sur des échantillons moyens du tas et de la lagune (de type NF12457 pour la mise en décharge des déchets ?), IRH 1994 : Suivi du relargage DBO5 et DCO, essai de lixiviation rapide à L/S = 20
Essai de lixiviation sur sols non pollués et pollués (Atos, 1998) : 2 mesures de DBO5 et de DCO.
Essai de lixiviation d'un échantillon du tas (IRH 1998) : 2 mesures en COT : sur sol pollué et traité.
Mesures sur les eaux souterraines
1989 : mesures du COD de P1 à P14.
1992-93 : mesures du DCO de P1 à P14.
1997 : mesures des DBO DCO et COT sur 6 piézomètres craie et alluvions.
2001 : mesures du COT. sur une grand partie des piézomètres fonctionnels au droit et aux alentours du site.
Essais de biodégradabilité
Essais sur 6 mois sur deux échantlllons représentatifs de la lagune et du tas (IRH 1994) : Suivi du COD.

TAB. 4 – *Données COT, DCO, DBO et COD disponibles sur les eaux et les sols (site Gerber)*

Annexe J

Données de référence pour la modélisation

Sommaire

J.1 Relevés d'analyses détaillés de piézomètres à la craie et aux alluvions . . . 303
J.2 Données de DBO et DCO . . . 303
J.3 Calcul de $\frac{DCO}{COT}$ pour des solutions théoriques . . . 305
J.4 Composition de la source de solvants chlorés à l'origine du chlorure dissous . . . 305
J.5 Teneurs en eau . . . 306
J.6 Teneurs en matière organique . . . 307
J.6.1 Limons . . . 307
J.6.2 Alluvions grossières . . . 307

Cette annexe détaille les données qui ont été utilisées pour renseigner le modèle :
- *chimie des eaux (composition en solvants chlorés pour le renseignement de la source et DBO, DCO pour renseignement des fractions de carbone organique),*
- *caratéristiques lithologiques des sols pour le renseignement des coefficients de retard.*

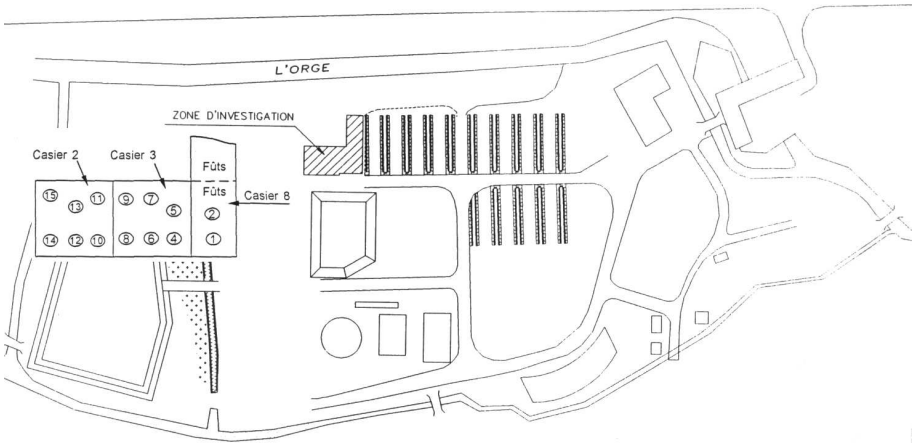
J.1 Relevés d'analyses détaillés de piézomètres à la craie et aux alluvions

J.2 Données de DBO et DCO

Le tableau 1 présente les teneurs en DBO_5 et DCO mesurées lors des tests de percolation Géoclean réalisés en 1997 pour l'Agence Seine Normandie sur 8 échantillons de terres très polluées. Ces échantillons sont représentatifs des 15 sondages de 3 à 4 m de profondeur implantés figure 1.

Le tableau 2 fournit les mesures de DBO_5 et DCO réalisées lors des essais de lixiviation d'IRH Environnement en 1994 sur un échantillon moyen du tas (constitué de terres très polluées), obtenu sur la base de 81 échantillons.

La DBO_5 mesurée sur les lixiviats représente 35% de la demande totale en oxygène.



Echantillon 2 : sondages 1 et 2, échantillon 3 : sondages 6 et 7, échantillon 4 : sondages 12 et 13, échantillon 5 : sondages 4 et 5, échantillon 6 : sondages 14 et 15, échantillon 7 : sondages 10 et 11, échantillon 8 : sondages 8 et 9.

FIG. 1 – *Implantation des échantillons de sols DBO_5, DCO*

Sol de référence	DBO_5	**DCO**	**Echantillon 5**	DBO_5	**DCO**
P1 (mgO_2/kg)	/	/	P1 (mgO_2/kg)	49.5	167
P2	/	/	P2	70.5	246
P3	/	/	P3	76.5	298
P4	/	/	P4	78.1	328
P5	28	238	P5	81.3	360
Echantillon 2	DBO_5	**DCO**	**Echantillon 6**	DBO_5	**DCO**
P1 (mgO_2/kg)	63.3	203	P1 (mgO_2/kg)	**144**	**434**
P2	82	282	P2	**1 269**	**4 088**
P3	88	329	P3	**1 509**	**4 841**
P4	94.4	375	P4	**1 749**	**5 535**
P5	110	500	P5	**2 021**	**6 460**
Echantillon 3	DBO_5	**DCO**	**Echantillon 7**	DBO_5	**DCO**
P1 (mgO_2/kg)	22.5	79.5	P1 (mgO_2/kg)	116	392
P2	24	90	P2	165	544
P3	26.4	113	P3	167	567
P4	28	129	P4	174	629
P5	31.2	145	P5	180	690
Echantillon 4	DBO_5	**DCO**	**Echantillon 8**	DBO_5	**DCO**
P1 (mgO_2/kg)	**4 050**	**10 734**	P1 (mgO_2/kg)	204	700
P2	**4 313**	**11 486**	P2	270	924
P3	**4 565**	**12 331**	P3	294	1 074
P4	**4 847**	**13 257**	P4	303	1 183
P5	**5 231**	**14 492**	P5	316	1 368

P1 : rapport Liquide/Solide = 0.25, P2 : rapport L/S = 1, P3 : rapport L/S = 2.2, P4 : rapport L/S = 3.8, P5 : rapport L/S = 7.

TAB. 1 – *Teneurs en DBO_5 et DCO des percolats en cumulé (Géoclean, 1997)*

	Lixiviat 1	**Lixiviat 2**	**Lixiviat 3**
DCO (mgO_2/l)	1 100	200	120
DBO_5 (mgO_2/l)	450	35	16

TAB. 2 – *Teneurs en DBO_5 et DCO de lixiviats (IRH, 1994)*

J.3 Calcul de $\frac{DCO}{COT}$ pour des solutions théoriques

Pour l'exemple, le tableau 3 fournit les calculs de DCO et de COT pour des solutions théoriques correspondant à des composés susceptibles de constituer le COT sur le site de Sermaise.

Composé	**Formule**	$\frac{DCO}{COT}$	$Log_{10}Kow$
Produits de fermentation observés au droit des décharges			
Acide formique	CO_2H_2	1.33	
Méthyl formate	$C_2H_4O_2$	2.7	0.03
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	2.7	-0.17
Lactate	$C_3H_6O_3$	2.7	-0.72
Ethyl formate	$C_3H_6O_2$	3.1	0.23
Acétate d'éthyle	C_4H_8O	3.7	0.73
Méthyl propionate	$C_4H_8O_2$	3.3	0.82
Butyrate	$C_4H_8O_2$	3.3	0.79
Éthyl propionate	$C_5H_{10}O_2$		1.21
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	2.7	-3.24
Polluants et produits de dégradation spécifiques au site Gerber			
Chloroforme	CHC_{l3}	1.3	1.97
Chloroéthane	C_2H_5Cl	4	1.43
1,1,1 trichloroéthane	$C_2H_3Cl_3$	2.7	2.49
Acétone	C_3H_6O	2.2	-0.24
Ether	$C_4H_{10}O$	4	0.89
Cresols	C_7H_8O	2.7	1.94-1.96
Méthanol	CH_4O	4	-0.77
Ethanol	C_2H_6O	4	-0.31
Propanol	C_3H_8O	4	0.25
Cyclohexanol	$C_6H_{12}O$	3.8	1.23
Phenol	C_6H_6O	3.1	1.46
Chlorophénol	C_6H_5OCl	2.9	
Méthane	CH_4	5.3	1.09
Éthane	C_2H_6	4.7	1.81
Propane	C_3H_8	4.4	2.36
Butane	C_4H_{10}	4.3	2.89
Ethène	C_2H_4	4	1.13
Benzène	C_6H_6	3.3	2.13
Toluène	C_7H_8	3.4	2.73
Ethylbenzène	C_8H_{10}	3.5	3.15
Xylène	C_8H_{10}	3.5	3.12 - 3.20

TAB. 3 – *Rapport $\frac{DCO}{COT}$ pour des solutions théoriques*

J.4 Composition de la source de solvants chlorés à l'origine du chlorure dissous

La proportion du chlorure dissous issue des éthènes chlorés a été estimée sur la base de la composition en solvants chlorés de divers piézomètres. Les données propres au piézomètre le plus représentatif de la source initiale (P26), sont rapportées tableau 4.

Il faut noter que chloroéthane et chlorométhane n'ont pas été mesurés.

Composés analysés	**Moy. 2001**	**éq. Chlorures**
	μ g/l	
Dichlorométhane	4 841	4 047
Chloroforme	18 552	16 550
Tétrachlorure de carbone	5 768	5 325
Total famille chlorométhanes traduit en chlorures : 26 mg/l		
1.1 dichloroéthane	1 205	865
1.1.1 trichloroéthane	15 931	12 717
1.2 dichloroéthane	15 880	11 393
1.1.2 trichloroéthane	650	519
Total famille chloroéthanes traduit en chlorures : 25 mg/l		
Chlorure de vinyle	4	2
Trans 1.2 dichloroéthylène	2	1
Cis 1.2 dichloroéthylène	10 681	7 823
Trichloroéthylène	16 430	13 317
Tétrachloroéthylène	17 998	15 411
Total famille chloroéthènes traduit en chlorures : 37 mg/l		
1.1.2 trichlorotrifluoroéthane	2 744	1 559
1.2 dibromoéthane	200	200
Bromoforme	40	40

TAB. 4 – *Proportions en éthènes, éthanes et méthanes chlorés de la source, site Gerber*

J.5 Teneurs en eau

Les teneurs en eau présentées tableau 5 sont celles analysées sur les échantillons de sol **peu pollués** du site de Sermaise en décembre 2000.

Localisation/Profondeur	0 - 0,5 m	1 - 2 m	2 - 3 m	4 - 5 m	6 - 7 m
Ancien tas		21 / 20			
Lagune non excavée		14	28		
Chaufferie		24			
Aire de transit Géoclean	17		27		
Alvéoles Nord	15 / 33	22 / 19 / 24 / 34 / 17 / 25	16		
Ancienne distillerie	18	20 / 22	21		
Pointe Est du site	14	22 / 29			
Alvéoles Sud Est	22 / 43				
Herbe Sud alvéoles	12 / 15	20 / 24 / 25 / 20			
Prairie entre chaufferie et distillerie	14 / 17	26			
Zone centrale		26	24		
Zone excavée Géoclean			19 / 21 / 23	23	12

TAB. 5 – *Teneurs en eau mesurées (%), site Gerber*

Dans notre estimation de la teneur en eau des alluvions, on focalise sur les analyses réalisées sur les échantillons de sols prélevés sur terrain naturel car, les remblais étant très peu perméables, ce sont les propriétés hydrodynamiques des alluvions en place qui conditionnent le transfert vers l'aval, hors de la zone source.

Les données des zones " Pointe est du site, Chaufferie, Distillerie, Prairie entre chaufferie et distillerie et Herbe Sud alvéoles ", et les échantillons prélevés à 4-7 m de profondeur sont les plus

représentatifs du terrain en place.

J.6 Teneurs en matière organique

Les mesures de teneur en matière organique correspondent à des échantillons de sol prélevés entre 0 et 2 m, ce qui correspond au sol, aux remblais et à la formation des alluvions fines (limons). La valeur de la teneur en matière organique déduite de ces analyses n'est pas applicable pour la formation d'alluvions grossières situées au delà de 4 m de profondeur, certainement moins riche en matière organique.

Les alluvions grossières seront renseignées à partir de données issues de la littérature.

J.6.1 Limons

Les teneurs en matière organique présentées sont celles analysées sur les échantillons de sol **peu pollués** du site de Sermaise en décembre 2000.

Localisation/Profondeur	0 - 0,5 m	1 - 2 m
Alvéoles Nord	6 / 28	5
Ancienne distillerie	8	
Pointe Est du site	3	4
Herbe Sud alvéoles	4 / 5	
Prairie entre chaufferie et distillerie	2 / 6	
Ancien tas		3
Chaufferie		4

Tab. 6 – *Teneurs en matière organique solide mesurées, site Gerber (%)*

On considère en priorité les échantillons prélevés le plus profondément possible pour s'affranchir des horizons du sol, naturellement plus riches en matière organique que les formations géologiques souterraines.

J.6.2 Alluvions grossières

Il n'a pas été mesuré de teneurs en matière organique solide dans les alluvions grossières. On se réfère donc aux valeurs représentatives de la teneur en carbone organique totale dans des sédiments préconisées par l'EPA [NRMRL, 1998] rapportées tableau 7.

Lithologie	**Envt de dépôt**	**foc**
Medium sand	Fluvial-deltaic	0,00053 - 0,0012
Loess (silt)	Eolian	0,00058 - 0,0016
Sand	Fluvial	0,0057
Coarse silt	Fluvial	0,029
Medium silt	Fluvial	0,02
Fine silt	Fluvial	0,0226

Tab. 7 – *Teneurs en matière organique préconiseés solide par l'EPA pour différents sols*

Annexe K

Détail des travaux de modélisation réalisés par Sogreah en 2001-02 sur le site de Sermaise

K.1 Objectifs de la modélisation

Les objectifs de modélisation ont été étroitement liés à l'EDR, puisqu'il s'est agi, en premier lieu, d'évaluer l'état de stabilisation des panaches polluants émis vers l'aval :

- si les panaches observés en 2001 étaient stabilisés, l'EDR réalisée à partir de l'état de contamination observé en 2001 était considérée comme représentative du long terme,
- dans le cas contraire, il était nécessaire d'envisager une ré-actualisation de l'EDR de 2001 en fonction de l'évolution de la contamination.

La version DEDALE-3D monopolluant a été utilisée pour modéliser le transport de soluté. Un seul composé est donc transporté et dégradé dans le modèle, et les produits de dégradation, le CO complémentaire et l'influence des oxydants sur la déchloration ne sont pas simulés.

Dans ce cadre, la modélisation a été ciblée sur les substances déterminées par l'EDR 2001 comme participant le plus significativement au risque, c'est à dire le benzène, le PCE et le TCE. En fait, parmi les éthènes chlorés, ce sont les TCE et CV qui sont sources significatives de risque, mais c'est une concentration équivalente (PCE+TCE) qui est représentée, sur la base des deux hypothèses suivantes :

- l'apparition du CV est gouvernée par la dégradation des deux composés TCE et PCE ; l'apparition et l'extension du panache de CV sont déduites du comportement du panache de produits pères [1].
- les deux composés TCE et PCE ont des caractéristiques d'atténuation (sorption et dégradation) comparables.

K.2 Principales caractéristiques du modèle Sogreah

K.2.1 Hydraulique souterraine

L'extension du modèle, les formations géologiques représentées et les discrétisations spatiale et temporelle utilisées correspondent au modèle de grande extension présenté § 3.1.1.1, page 172. Le modèle Sogreah diffère du nôtre pour les points suivants :

- l'extension du modèle est plus grande, et les formations géologiques sont reproduites avec une meilleure précision car la maillage est plus raffiné,
- les apports en provenance des coteaux sont négligés, l'ensemble des flux provient de l'amont souterrain, de la rivière, et des eaux météoriques,
- les caractéristiques hydrodynamiques des formations géologiques sont légèrement différentes,
- les relations nappe-rivière jouent un rôle plus important.

K.2.2 Renseignement du transport

La zone source a globalement été représentée selon le même mode. L'extension géométrique correspond à l'état observé en 2001, le flux massique imposé est homogène sur le volume de sol source, stationnaire jusqu'en 2001 et calibré sur la base de la bonne reproduction des concen-

[1] Il est considéré que l'extension du panache de chlorure de vinyle est incluse dans celle du panache (PCE+TCE) simulé par le modèle et que les conditions de production du chlorure de vinyle sont à l'image de l'état de stabilité du panache de (PCE+TCE).

trations maximales observées sur le site.

Il a été considéré que la période principale d'enfouissement des déchets datait de 1974/75 et l'existence sur le site d'une source significative de pollution, antérieurement à 1974, a été négligée. En revanche, l'évolution postérieure de la zone source (essentiellement l'excavation de sols réalisée par Géoclean en 1992) est prise en compte.

Le volume de source-sol considéré est plus faible : 23 000 m^3 jusqu'en 1992, puis 19 000 m^3. Les coefficients de retard et les dispersivités ont été imposés a priori. Le modèle n'a pas été calibré à partir de la reproduction du transport d'un composé à comportement traceur.

K.2.3 Mode de représentation de la dégradation

La dégradation du composé (TCE+PCE) est renseignée sur la base de constantes de dégradation du premier ordre, avec **une zonation de l'intensité de la dégradation fixe dans l'espace et dans le temps**. Trois zones de déchloration d'intensité forte, intermédiaire et faible ont été imposées, selon la délimitation illustrée figure 1, pour la craie et pour les alluvions.

La délimitation des différentes zones a été fondée sur la zonation redox du panache et la présence de carbone organique. Les surfaces qui ne sont pas grisées sont caractérisées par une dégradation faible.

Fig. 1 – *Zonation de l'intensité de la dégradation du (PCE+TCE) dans les alluvions (gauche) et dans la craie (droite)*

K.3 Simulations et constantes de dégradation obtenues

La contamination du site Gerber a été reproduite en simulant l'enfouissement de la source et le devenir des panaches sur la période 1974-2001 et deux scénarios ont été simulés à partir de 2001 :

- le maintien de la source en place, avec une hypothèse de non épuisement de la source dans les dizaines d'années à venir,
- l'enlèvement de la source,

pour évaluer l'incidence des choix de gestion.

Le calibrage des cinétiques de dégradation a été réalisé dans le cadre d'une simulation 1974-2001, en associant

- la bonne reproduction des panaches de benzène et de (PCE+TCE) observés en 2001 [2]
- et l'obtention d'un jeu de paramètres de l'atténuation cohérent avec les données acquises sur le terrain et publiées dans la littérature. Les cinétiques de dégradation obtenues sont rapportées tableau 1. Elles sont en accord avec celles calculées par Polden Insavalor à partir des essais colonnes, sur la base d'un essai correspondant à 10 ans, et les valeurs moyennes de la littérature.

	Retard	**Demie-vie (j)**		
		Dégradation Forte	**Dégradation intermédiaire**	**Dégradation Faible**
Alluvions	10	146	730	1 980
Craie	5	365	730	912

TAB. 1 – *Paramètres d'atténuation pour le (PCE+TCE)propres au modèle Sogreah*

[2]Le modèle, datant de 2002, a été conçu à partir des données acquises antérieurement, c'est à dire une connaissance satisfaisante de l'hydraulique, mais un suivi du comportement transitoire de la source et des panaches plus ténu, puisque restreint aux données de l'année 2001 (1 à 4 mesures par piézomètre).

Résumé

Cette thèse porte sur l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères. La présence d'éthènes chlorés dans les aquifères est toujours liée à un déversement accidentel ou chronique de ces produits, qui n'existent pas naturellement dans l'environnement. Le plus souvent, il s'agit de sites industriels ou de sites d'enfouissement de déchets de l'industrie.

Bien que peu biodégradables, les éthènes chlorés sont en fait susceptibles de biodégradation dans l'environnement, mais seulement en conditions réductrices. Si de telles conditions s'établissent dans le milieu, l'atténuation naturelle des éthènes chlorés dans les aquifères peut potentiellement constituer une capacité de dépollution passive à valoriser ou une source significative de risques pour la santé humaine. Sa prise en compte progressive dans les études associées à la gestion des sites pollués met actuellement en évidence le déficit d'outils de quantification du phénomène. En particulier, les modèles biogéochimiques existants, qui prennent en compte la complexité des réactions de biodégradation des éthènes chlorés et de l'hydrogéologie, sont peu adaptés au degré de reconnaissance des sites pollués réels et au besoin des bureaux d'études et des décideurs.

Dans ce cadre, un modèle de transport réactif simplifié a été développé. Il représente l'établissement dans le milieu des conditions réductrices nécessaire à la dégradation des éthènes chlorés, puis la dégradation de ces éthènes chlorés, en passant par les composés intermédiaires jusqu'aux chlorures. Le modèle possède une cinétique de Monod du premier ordre, et est couplé avec un code de transport existant, DEDALE-3D. Le modèle obtenu a été tout d'abord validé sur des cas théoriques, puis a été testé sur un cas d'application, un site pollué réel.
Le cas d'application, sur le site pollué orphelin de Sermaise, a montré le caractère opérationnel du modèle et fournit des apports concrets en matière de compréhension de l'atténuation des polluants sur le site et d'aide à la décision. Le modèle a ensuite été utilisé pour examiner différents scénarios d'évolution du site, en fonction des hypothèses sur la source, l'évolution du milieu, ou certaines hypothèses de modifications des écoulements. Des préconisations sont alors élaborées, portant principalement sur le suivi en continu du site, pour tenter de valider les hypothèses de modélisation qui ont été utilisées.

Mots-clés: eaux souterraines, modélisation, transport réactif, multipolluant, atténuation naturelle, éthènes chlorés, Sermaise.

Abstract

This thesis relates to the natural attenuation of chlorinated ethenes in the aquifers. The presence of chlorinated ethenes in the aquifers is always related to an accidental or chronic discharge of these products, which do not naturally exist in the environment. More often, they came from factory sites or from industry waste sites. Although they are not very biodegradable, the chlorinated ethenes are in fact suitable for biological breakdown in the environment, but only in reducing conditions. In such conditions, the natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater may represent a potential capacity of passive remediation that should be exploited, or a significant source of health risks for humans.

As this phenomenon is increasingly being taken into account in studies connected with the management of polluted sites, it is clear that methods for quantifying it are seriously lacking. In particular, existing biogeochemical models that take into account the complexity of chlorinated ethene biodegradation reactions and hydrogeology are poorly adapted to the level of investigation of real polluted sites and the needs of design offices and decision-makers.

In this context, a simplified reactive transport model is proposed. It reproduces the establishment of the reducing conditions in plumes, necessary to the biological breakdown of chlorinated ethenes, then the degradation of these chlorinated ethenes, from the intermediate compounds to the chlorides. The model has a Monod kinetic of first order, and is coupled with an existing code of transport, DEDALE-3D. The obtained model was first of all validated on theoretical cases, then was tested on a real polluted site (Sermaise orphan polluted area), as an application.

This demonstrates that the proposed model is operational and provides tangible results that help in understanding pollutant attenuation at the site and in decision-making. The model was then used to examine different evolution scenarios of the site, according to assumptions on the pollution source, evolution of the redox envionment, or some assumptions on flows modifications. Recommendations are then elaborated, mainly relating to the uninterrupted follow-up of the site, to try to validate the modeling assumptions used.

Keywords: groundwater, modelling, reactive transport, multi-pollutant, natural attenuation, chlorinated ethenes, Sermaise.