

# Modélisation des panaches de pollution dans des nappes phréatiques et des sols

Patrick Höhener

Laboratoire Chimie Provence, Université de Provence, Case 29, Place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 3, FRANCE.



7 août 2009, Réserve naturelle « Les Coussouls »,  
Crau (13):

- 4000 m<sup>3</sup> de pétrole brut déversés,
- rupture d'un oléoduc
- nappe phréatique touchée

Photo: Réserve Coussouls Crau

# Rupture d'un oléoduc enfoui

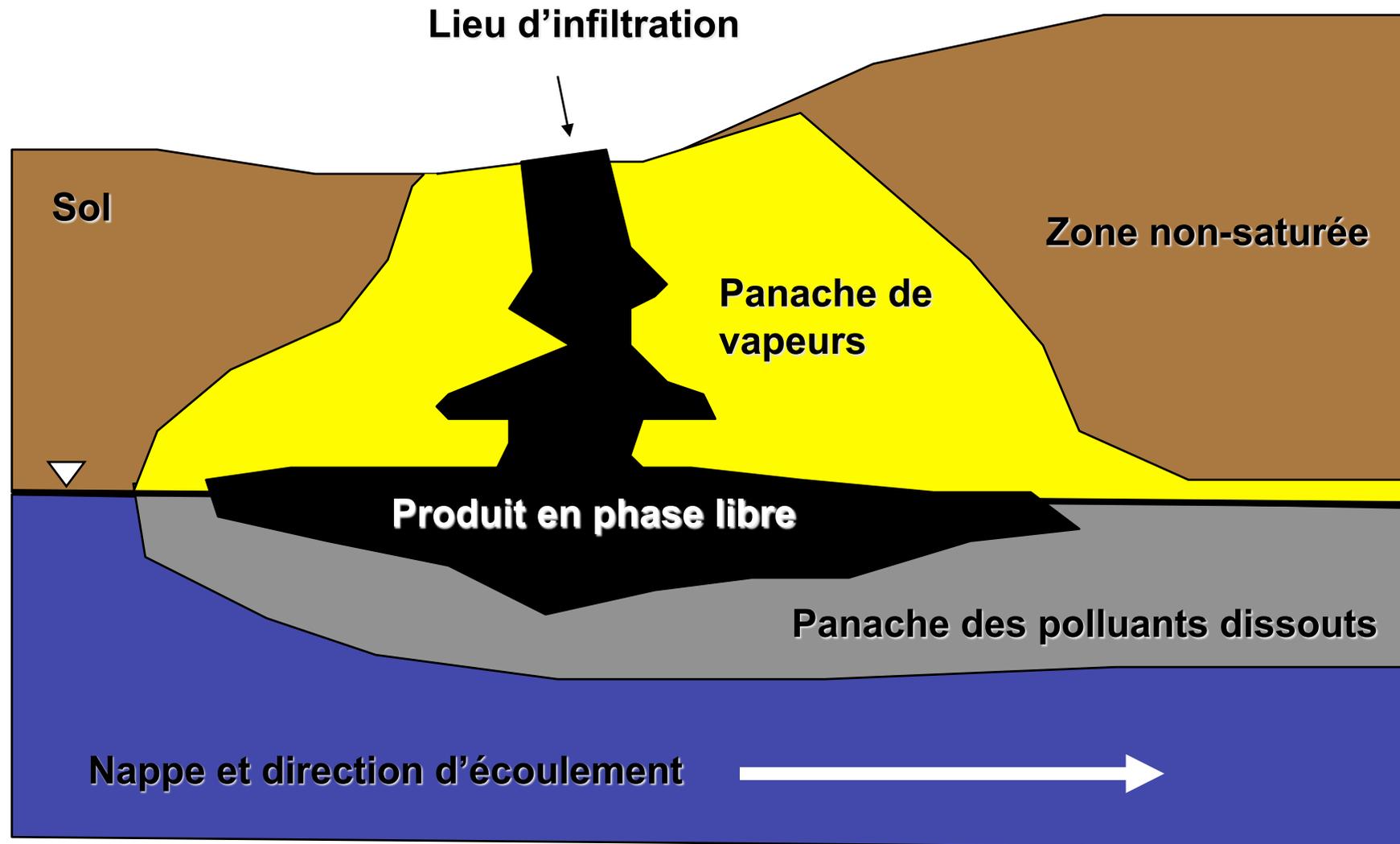
---



Geysier de pétrole, lors de sa découverte par un garde de la Réserve Naturelle - 07 août 2009 - Photo RNCC / CEEP

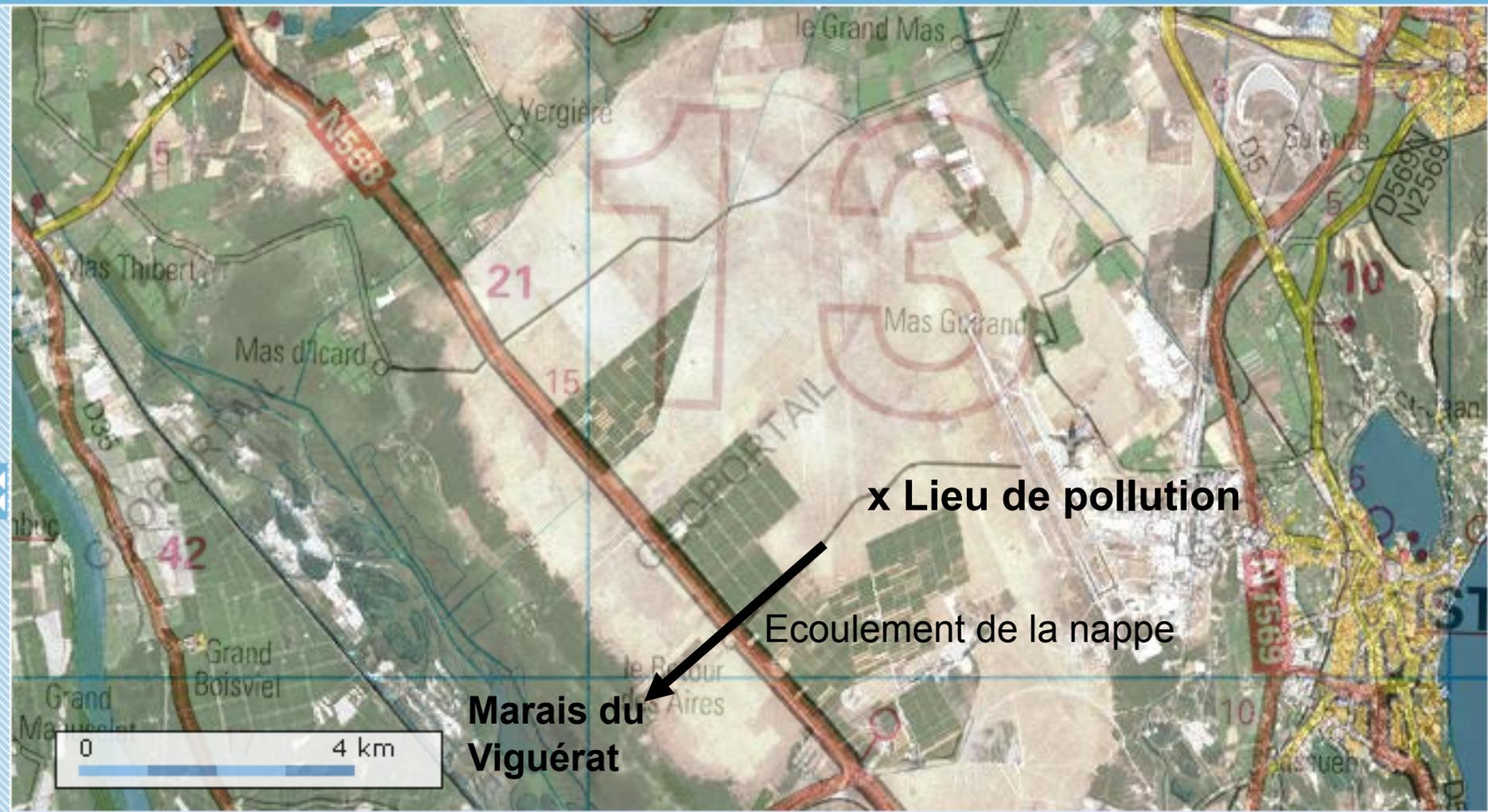
# Comportement des produits pétroliers

---



BÉTA **ALLER À** ? Adresse complète | Nom de la commune + Mes lieux favoris | Lieux remarquables ?  
Mode Avancé Sélectionnez...  
ARLES J'y vais

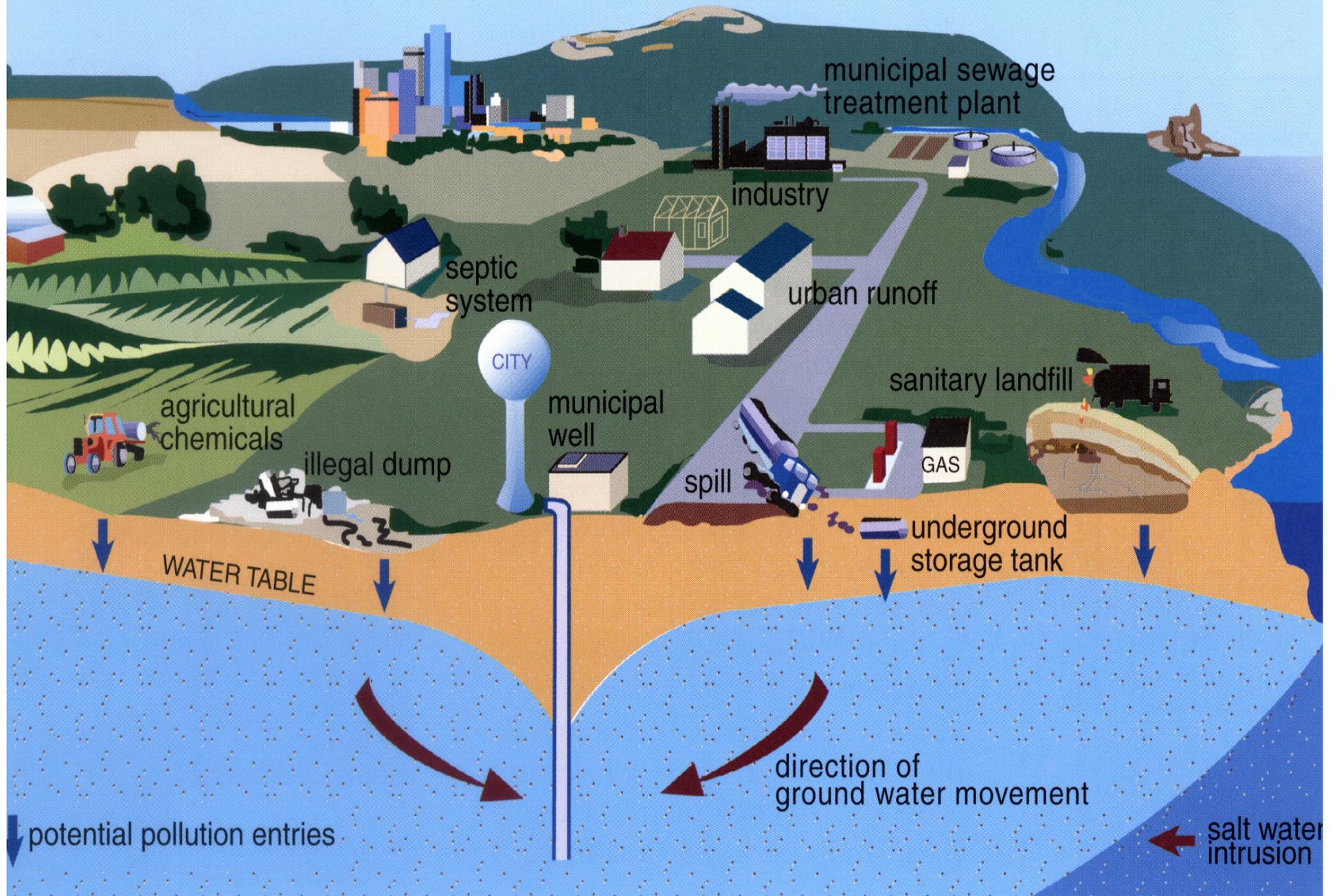
chés ?  
ini (Ehess/Ldh)  
DEE)  
HIES  
ies Aériennes  
GENEVE  
NISTRATIVES  
ANASTRAI ES  
uches  
é 35%  
es Aériennes  
é 100%  
les  
e



Réseau Géodésique Français 1993 - coordonnées géographiques  
Longitude : 04° 56' 58" E Latitude : 43° 29' 30" N



# Contamination des eaux souterraines, selon UNESCO



# Plan de présentation

Transport des polluants dans les sols et nappes  
phréatiques

1. Processus fondamentaux
2. Modélisation numérique en zone saturée: PMWIN
3. Modélisation analytique en zone saturée: BIOSCREEN
4. Modèles pour la zone non-saturée
5. Résumé et conclusions

# Modèles de transport

pour décrire le transport des composés **conservatifs** dans une nappe, il faut tenir compte de trois mécanismes:

- > advection (due à l'écoulement)
- > diffusion (mouvement brownien)
- > (macro)dispersion

pour les polluants **non conservatifs** (réactifs), on ajoute:

- > sorption (retardation)
- > dégradation

# 1. Advection: Loi de Darcy

Vitesse d'écoulement effective du point A au point B

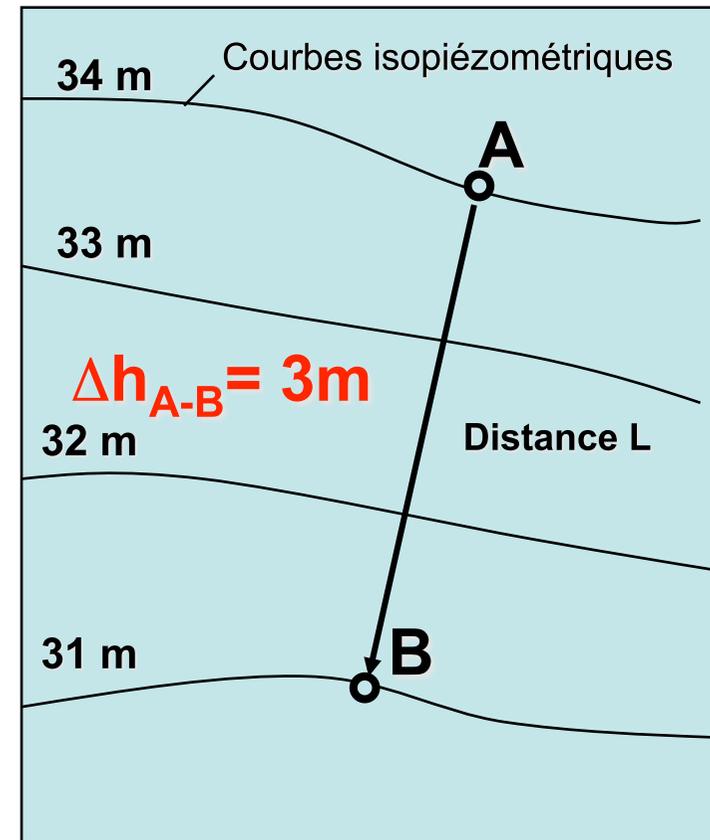
$$v_e = \frac{K}{n_e} \cdot \frac{\Delta h}{L}$$

$v_e$  = vitesse d'écoulement effective (m/s)

$\Delta h/L$  = gradient hydraulique (-)

$K$  = Conductivité hydraulique (m/s)

$n_e$  = porosité effective (-)



## 2. Diffusion

Elle résulte du mouvement brownien

Se définit par le coefficient de diffusion moléculaire  $D_m$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

La longueur du transport est proportionnel à  $(D_m * t)^{0.5}$  ( $t$ =temps)

$\text{O}_2$ :  $D_{m,\text{eau}} : 2 * 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

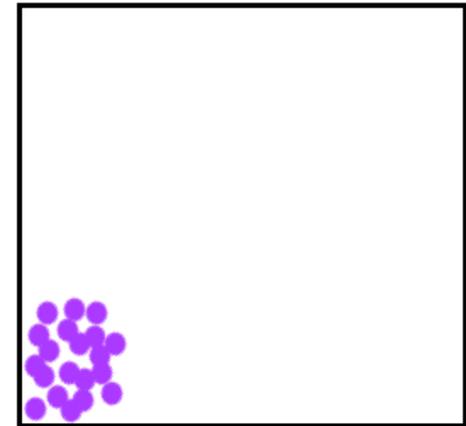
Chemin parcouru en 1 minute: 0.03 cm

1 jour: 1.3 cm

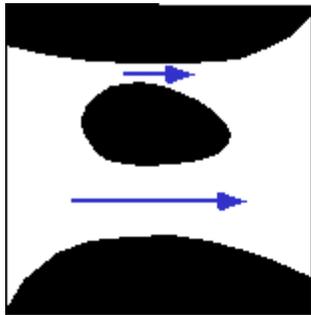
1 année: 25.1 cm

$\text{O}_2$  en air:  $D_{m,\text{air}} = 1.5 * 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} !!$

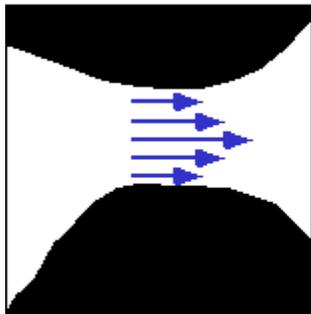
→ **La diffusion est importante en zone non-saturée uniquement**



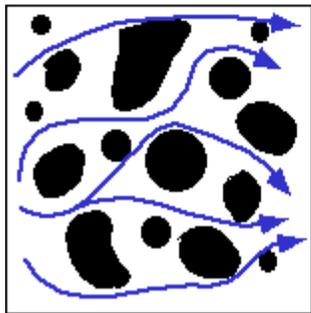
### 3. (Macro)Dispersion



Vitesses d'écoulement différentes



Vitesses d'écoulement ralenties aux parois des pores



Chemins parcourus de différentes longueurs

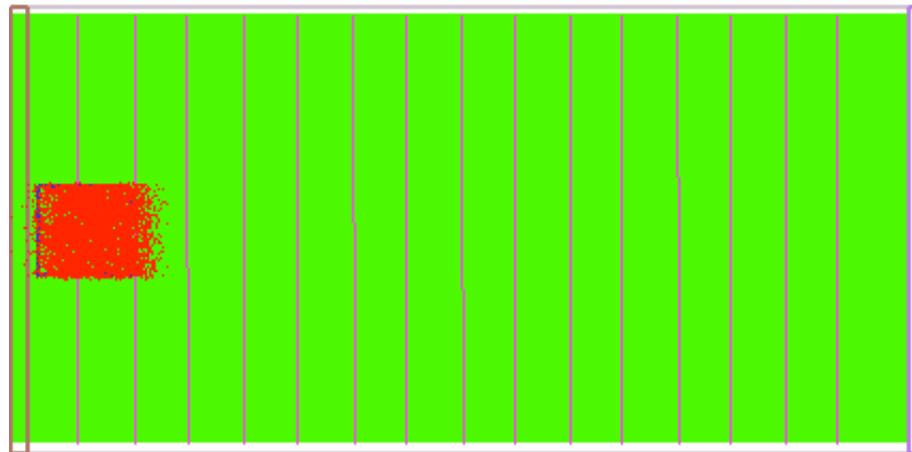
= macro-  
dispersion

Modélisée dans  
le même  
formalisme que la  
diffusion

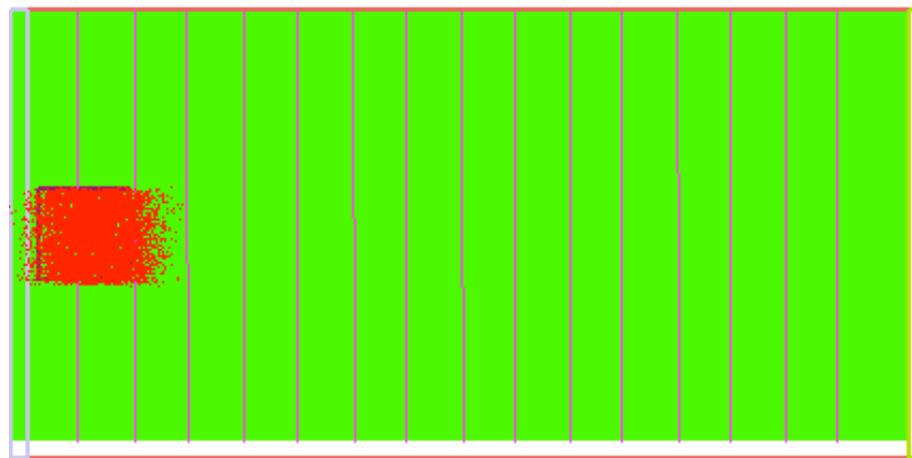
Dispersion faible



Dispersion moyenne



Dispersion grande



# Dispersivité et coefficient de dispersion

La (macro)dispersion est modélisée par le coefficient de dispersion  $D$ :

$$D = \alpha_L * v_{\text{eff}} + D_m$$

avec  $\alpha_L$  = dispersivité longitudinale (m)

$v_{\text{eff}}$  = vitesse de filtration effective ( $\text{m s}^{-1}$ )

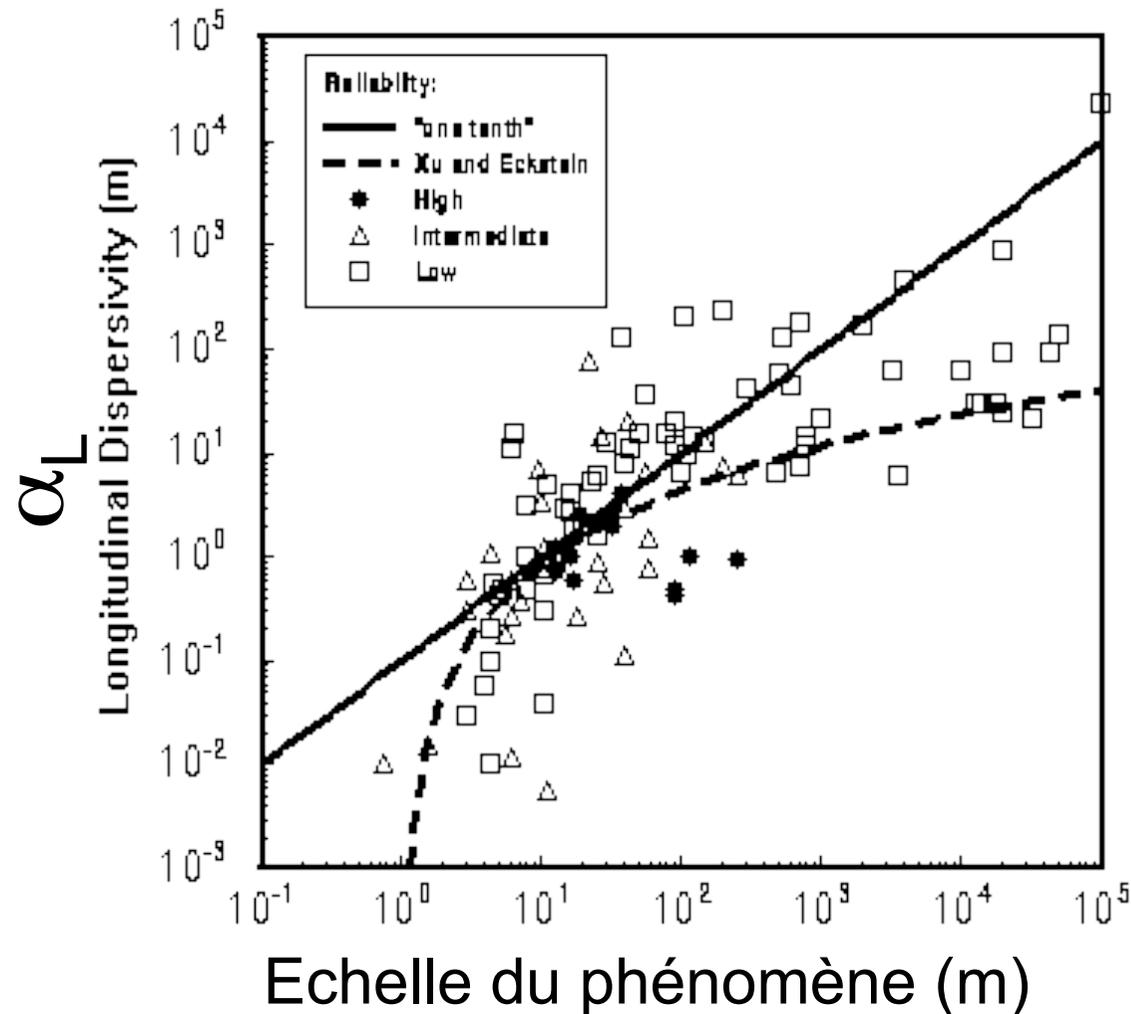
$D_m$  Coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

( $D_m$  est normalement  $\ll \alpha_L * v$  et donc souvent négligé)

**Notez: Unité de  $D$ :  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$**

# La dispersivité dépend de l'échelle

Gelhar, Welty and Rehfeldt (1992) Dispersivity Data

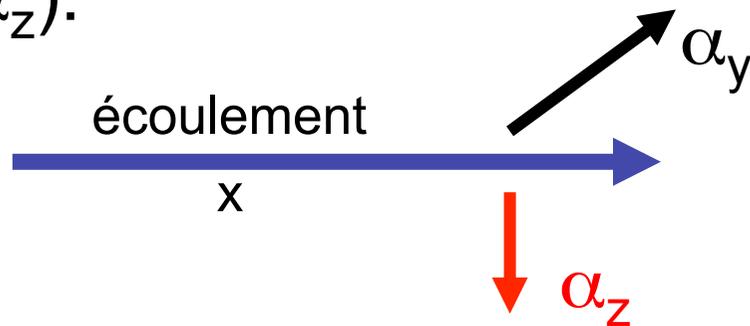


Résumé des données d'env. 100 études de terrain:  $\alpha_L$  augmente avec l'échelle de l'étude !!

Water Resources Research 28: 1955-1974, 1992.

# Dispersivités transversales

Dispersivités perpendiculaires à l'écoulement ( $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$ ):



$\alpha_y$ : Dispersivité transversale horizontale

$\alpha_z$ : Dispersivité transversale verticale

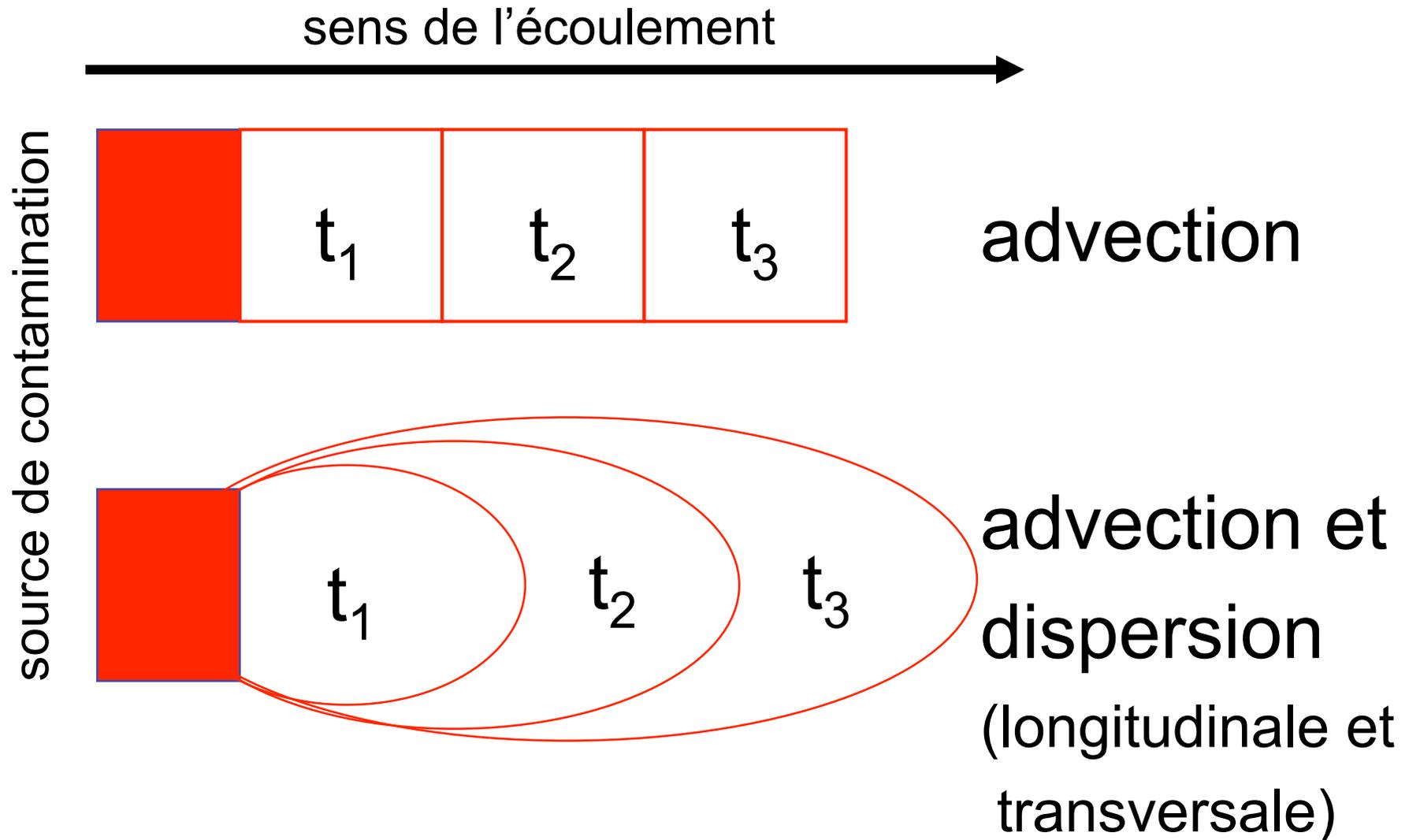
Valeurs typiques:

$$\alpha_y = 0.1 \alpha_L$$

$$\alpha_z = < 0.01 - 0.1 \alpha_L \text{ (grand débat)}$$

# Effets sur un panache de contamination

Vue aérienne sur un panache provenant d'une zone de source rouge

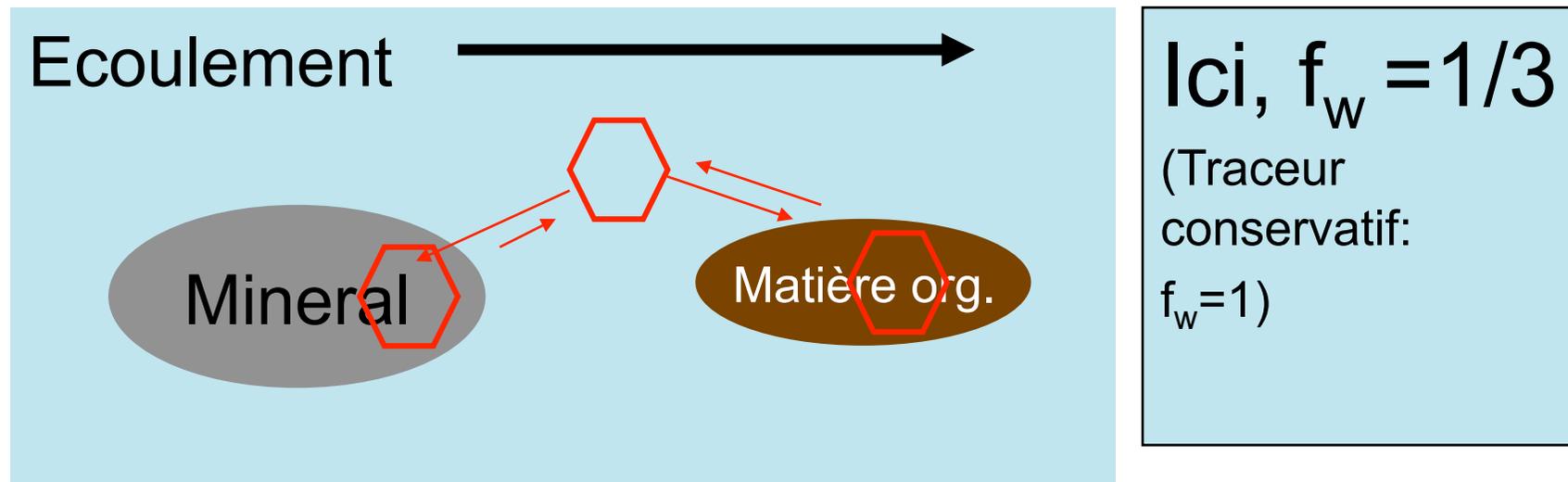


# Modélisation de la sorption

Rappel: Sorption=processus réversible

Seul le polluant dissout migre dans le sens de l'écoulement d'eau

La fraction du polluant dissoute dans l'eau  $f_w$  est ce qui intéresse dans ce contexte



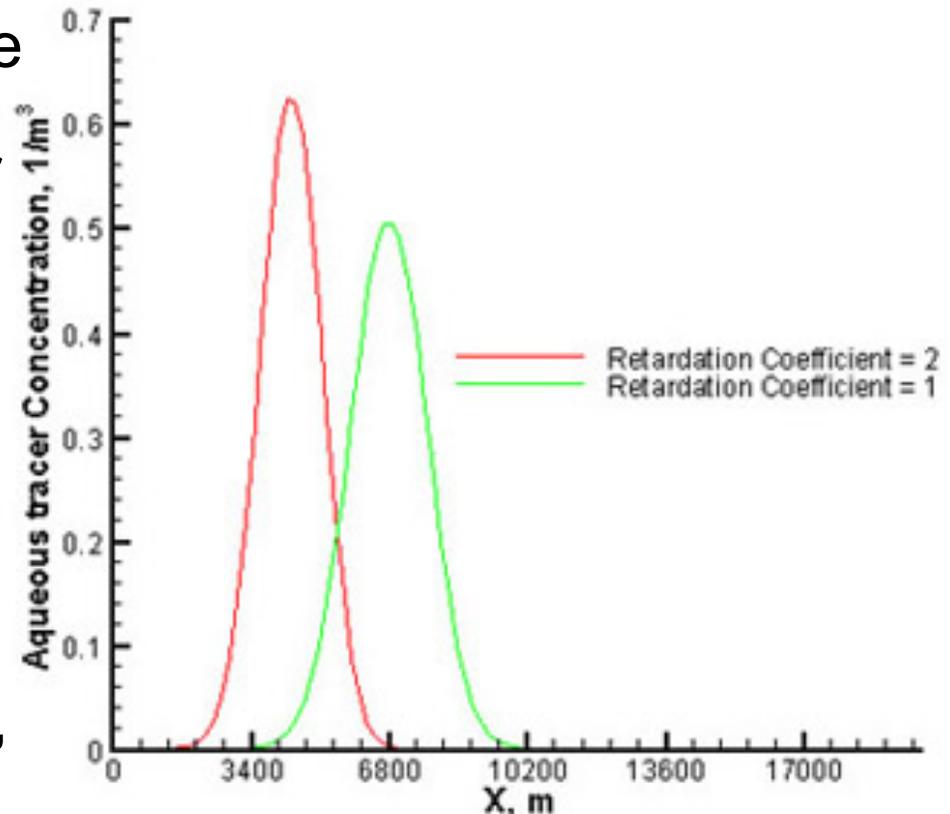
# Sorption et retardation

## Si la sorption est linéaire

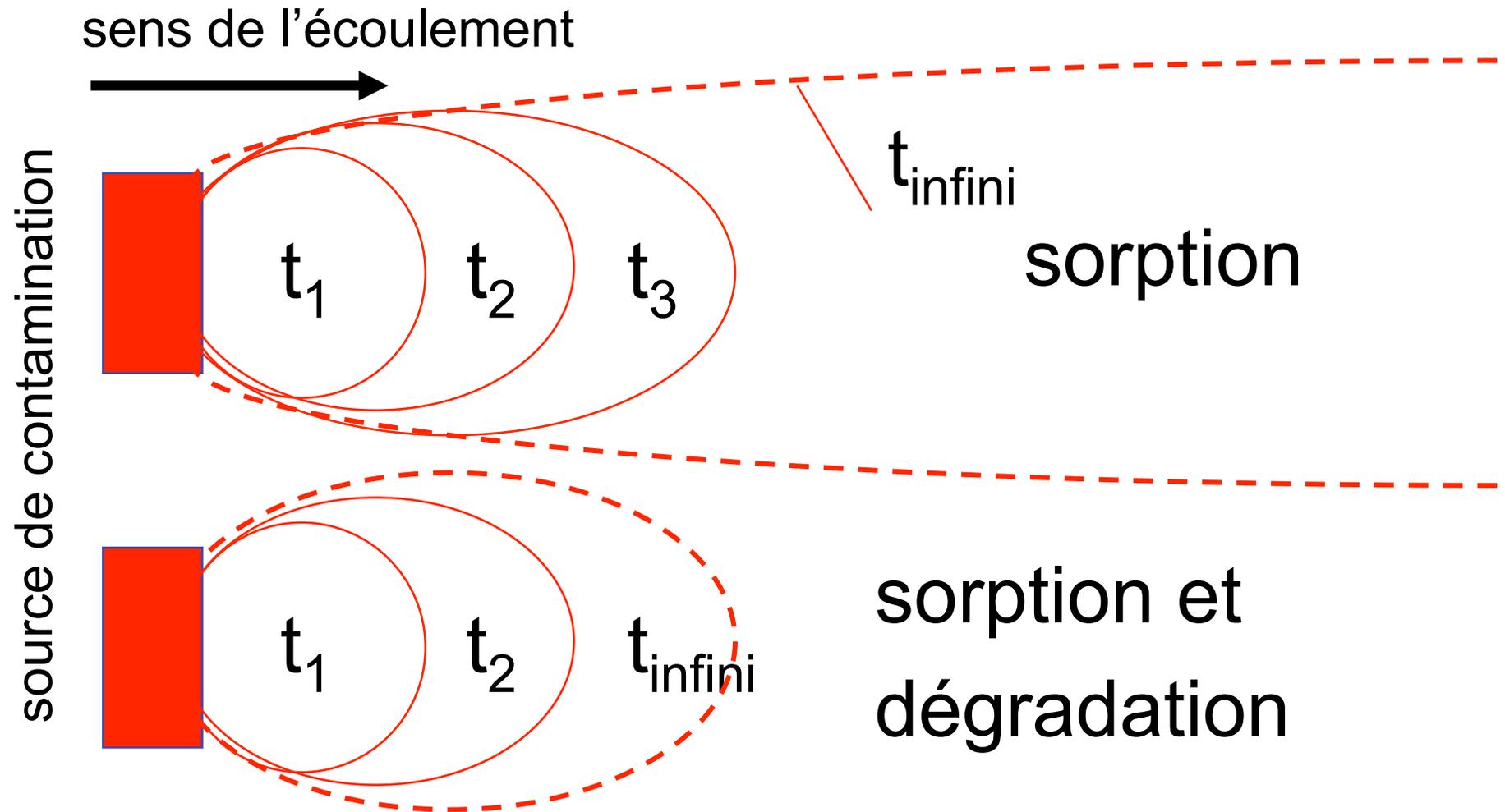
on applique la relation simple qui existe entre  $f_w$  et le facteur de retard  $R$  pour le transport des polluants dans les sols saturés et nappes phréatiques

$$R = 1/f_w$$

$R$  signifie le ralentissement du transport par rapport à un traceur conservatif, ( $R=1$ )



## Effets sur panache (2)



# Modélisation de la dégradation

Dans l'eau, la cinétique de premier ordre est souvent observée

Ceci signifie que la vitesse de dégradation d'un polluant est proportionnelle à sa concentration

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -kC$$

$k$  = constante de dégradation 1<sup>er</sup> ordre, unité Temps<sup>-1</sup>

La demi-vie  $T_{1/2}$  est alors de

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Et: seule la fraction dissoute  $f_w$  se dégrade

## 2. Modélisation numérique: PMWIN (Processing MODFLOW on Windows)

MODFLOW lancé en 1988 par US Geological survey en 1988, programmé en Fortran

Depuis: Interfaces pour Windows et modules pour transport ont été développés, dont:

Visual Modflow (payant)

Processing Modflow (gratuit)

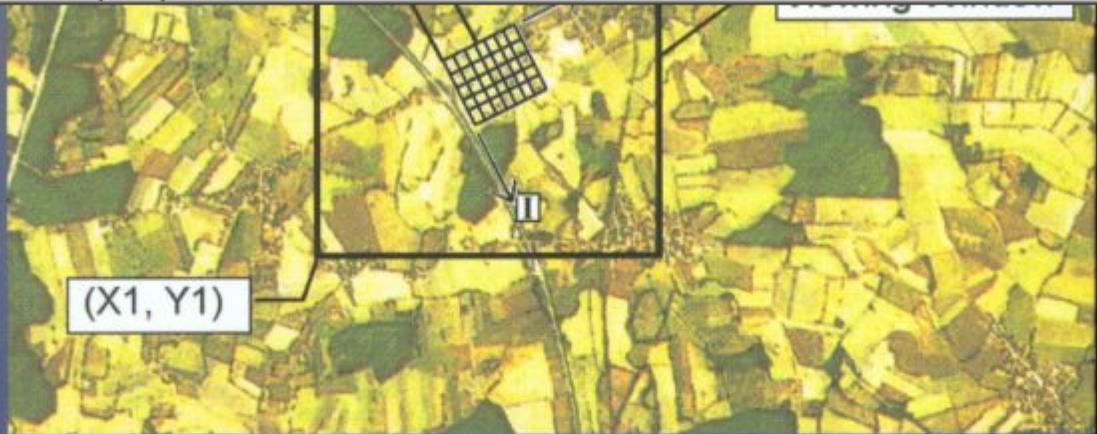
Processing Modflow (PMWIN-FULL)

« A Simulation System for Modelling Groundwater Flow and Pollution »

**Wen-Hsing Chiang et Wolfgang Kinzelbach**

Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft (IHW)

<http://www.pmwin.net/software.htm>



WEN-HSING CHIANG

# 3D-Groundwater Modeling with PMWIN

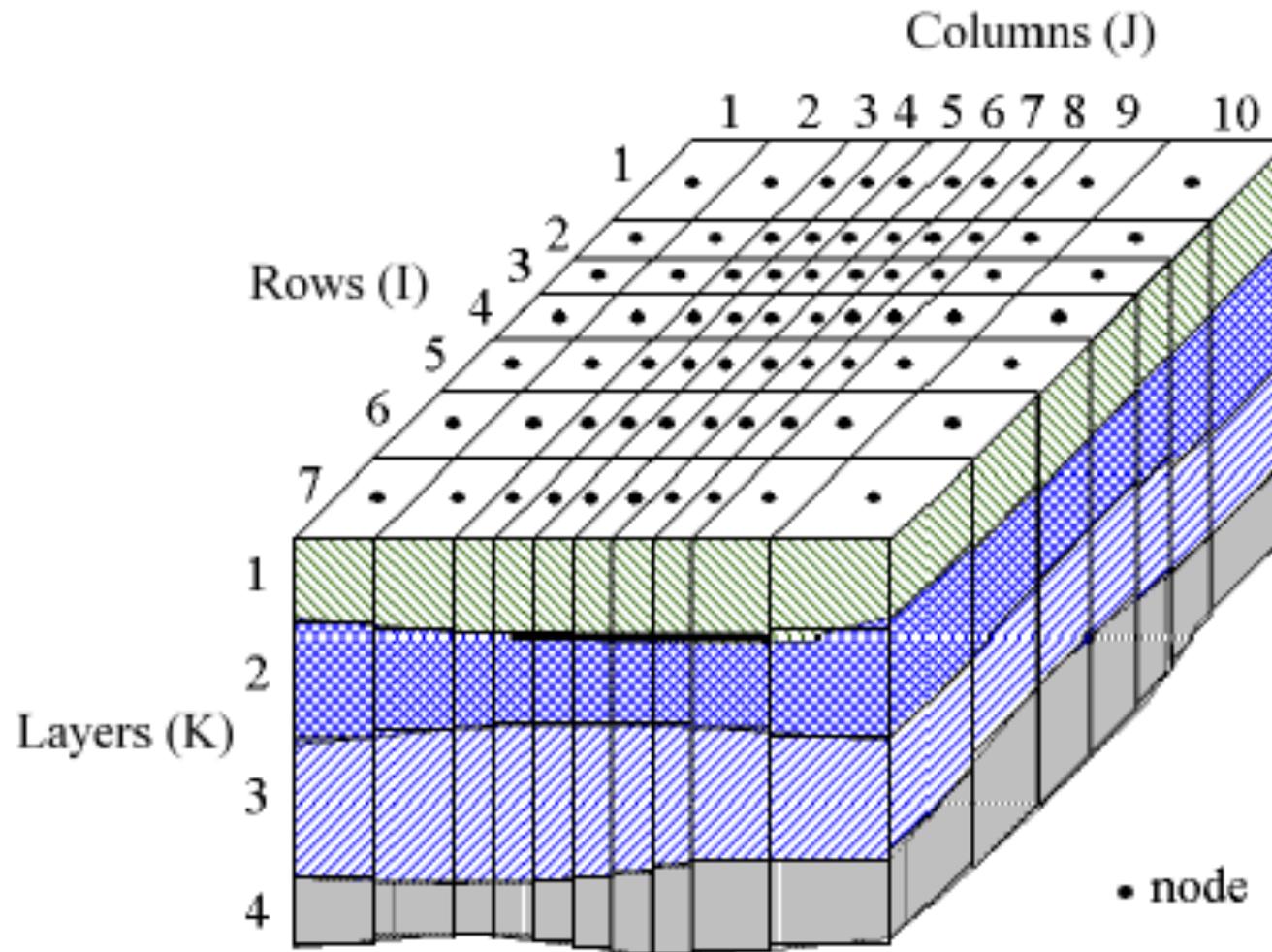
A Simulation System for Modeling Groundwater Flow and Transport Processes



with CD-ROM

Second Edition

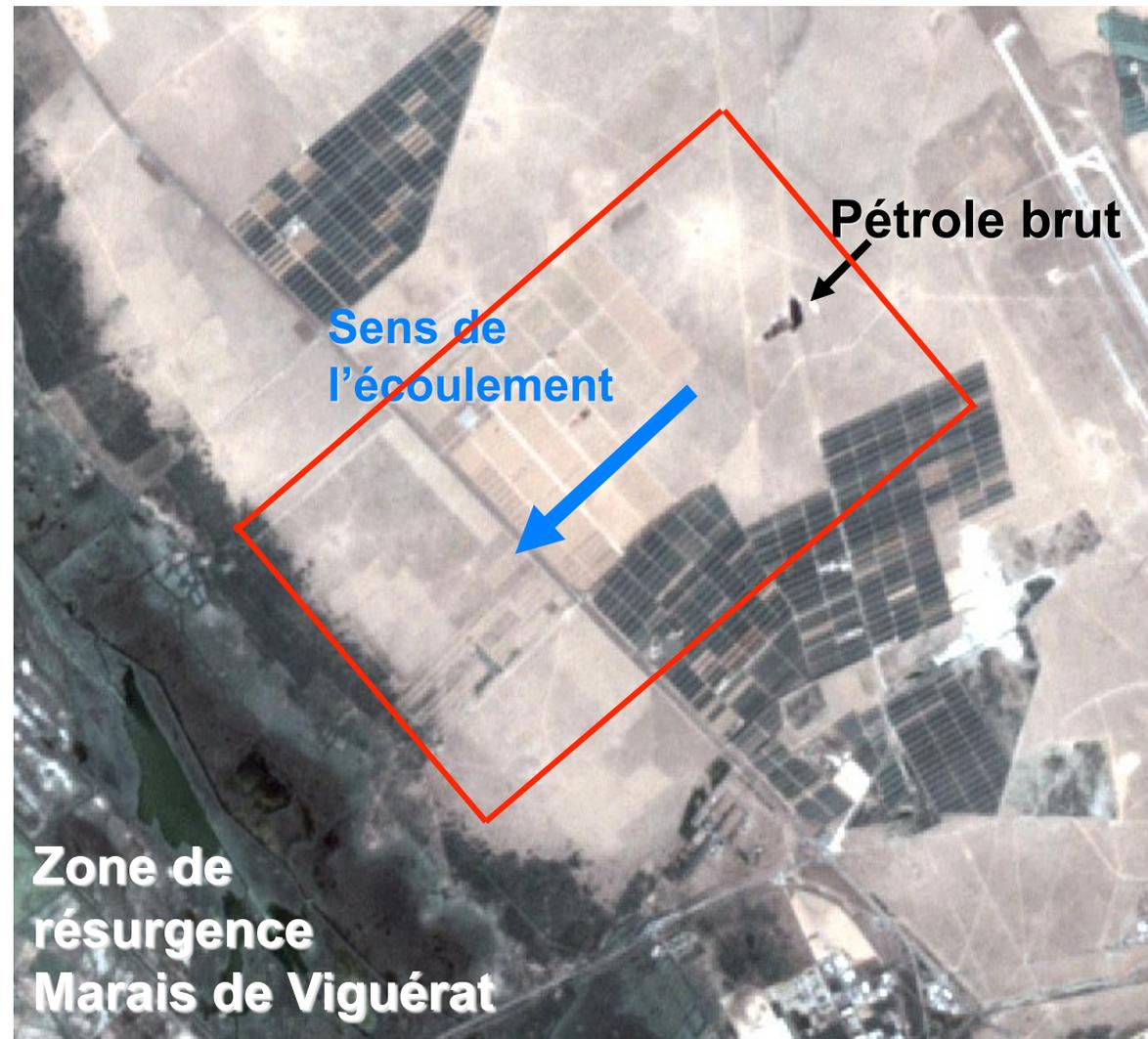
# MODFLOW: Modèle de différences finis

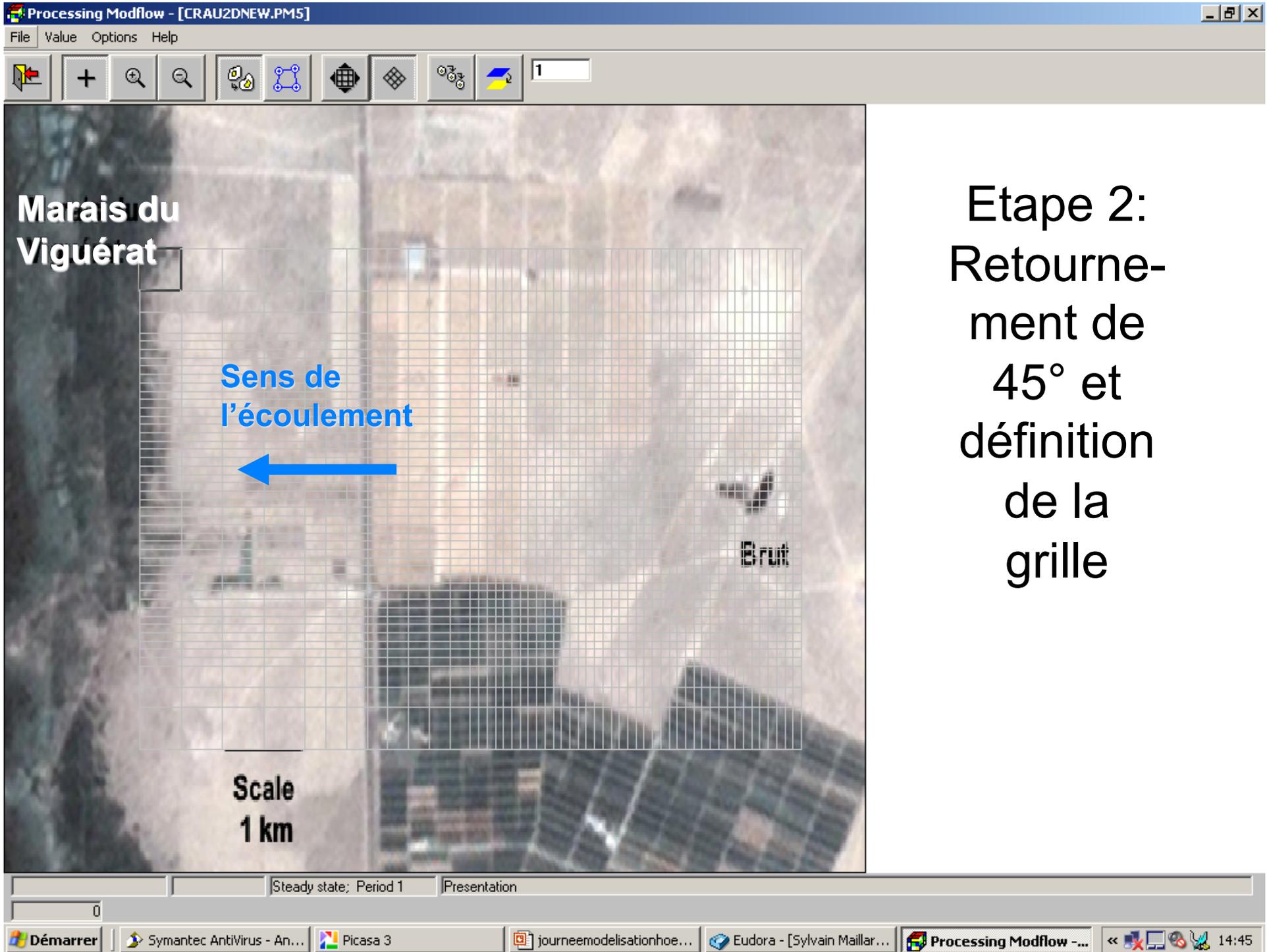


# Application de PMWIN en Crau:

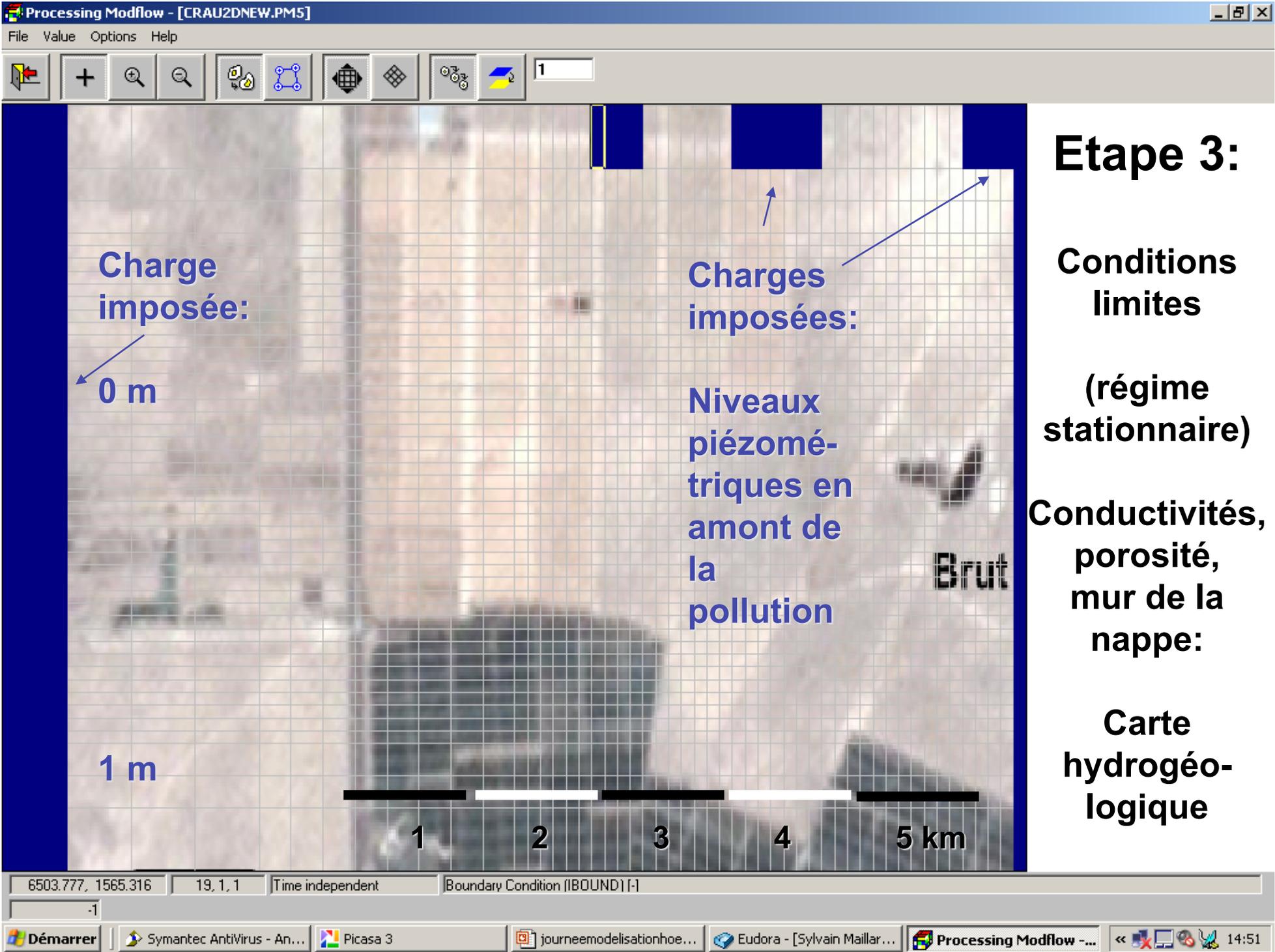
## Etape 1: Choix du domaine à modéliser

Image satellite  
« LANDSAT » du  
28. Août 2009





Etape 2:  
Retourne-  
ment de  
45° et  
définition  
de la  
grille



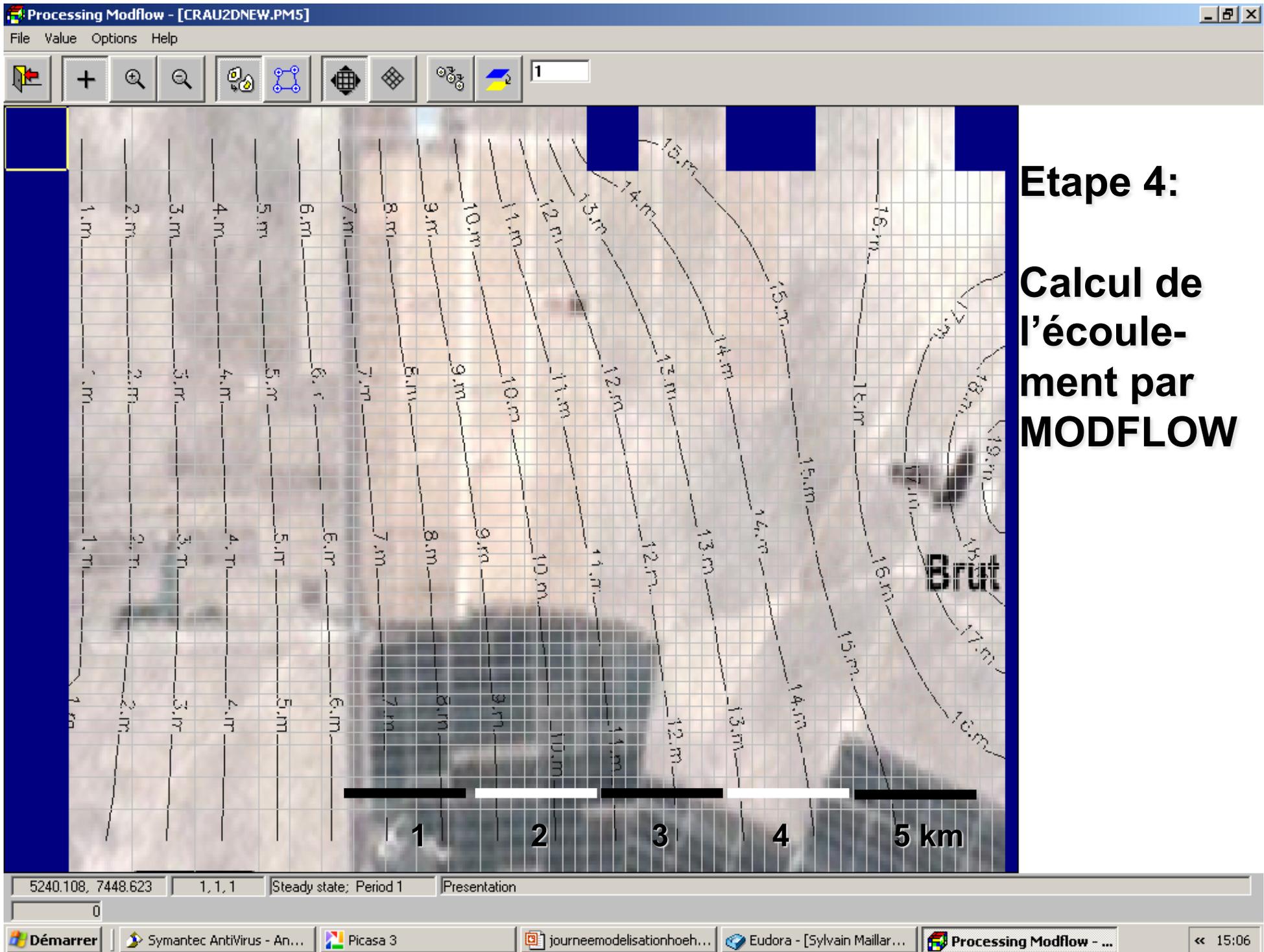
## Etape 3:

Conditions limites

(régime stationnaire)

Conductivités, porosité, mur de la nappe:

Carte hydrogéologique



## Etape 4: Calcul de l'écoulement par MODFLOW



**Etape 5:**

**Conditions limites de la pollution de l'eau par les hydrocarbures:**

**50 g/m<sup>3</sup> pendant 6 mois, ensuite 5 g/m<sup>3</sup> pendant 4.5 ans**



# Etape 6: Calcul du transport par MT3D

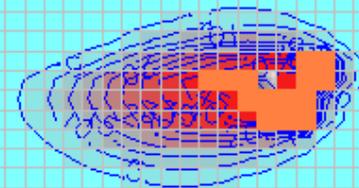
Panache après 6 mois,

absence de sorption  
et biodégradation

un film sera montré:

Evolution sur 5 ans,  
en pas de 3 mois

90% de pollution réduit à la source après 6 mois



# MASTER 2 GEMA: Apprendre PMWIN en 32 heures, dont 24h en salle informatique

Rapport présenté dans le cadre des cours d'hydrogéologie appliquée

## Modélisation avec PMWIN d'un aquifère pollué :

*Application de la méthode d'un aquifère*

### 3.3.1 Résultats

- Panache de pollution

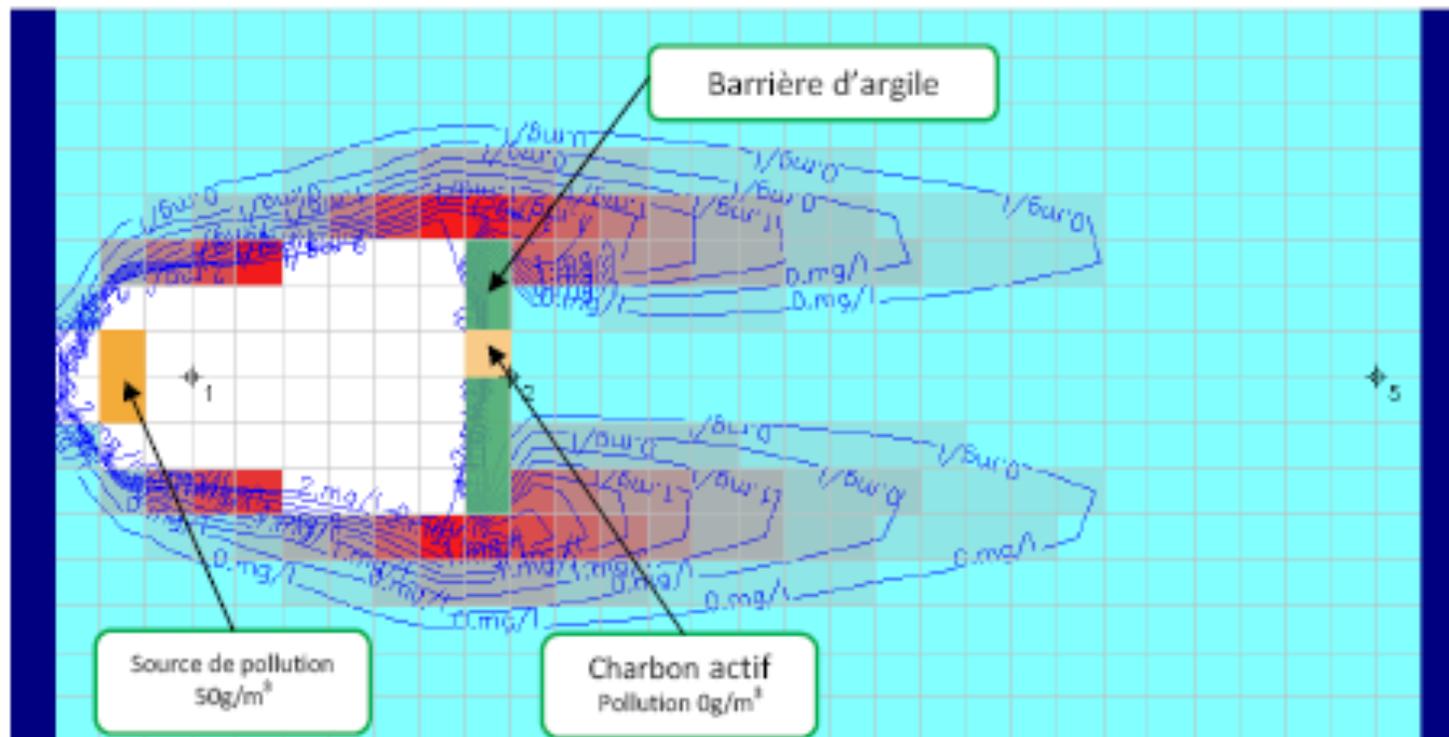


Figure 27 : panache de pollution avec une barrière réactive

### 3. Modèles analytiques

Choix des coordonnées, p. ex. carthésiens x,y,z

Advection en direction x

$D_x = v_{\text{eff}} \alpha_x + D_m$

$D_y = v_{\text{eff}} \alpha_y + D_m$

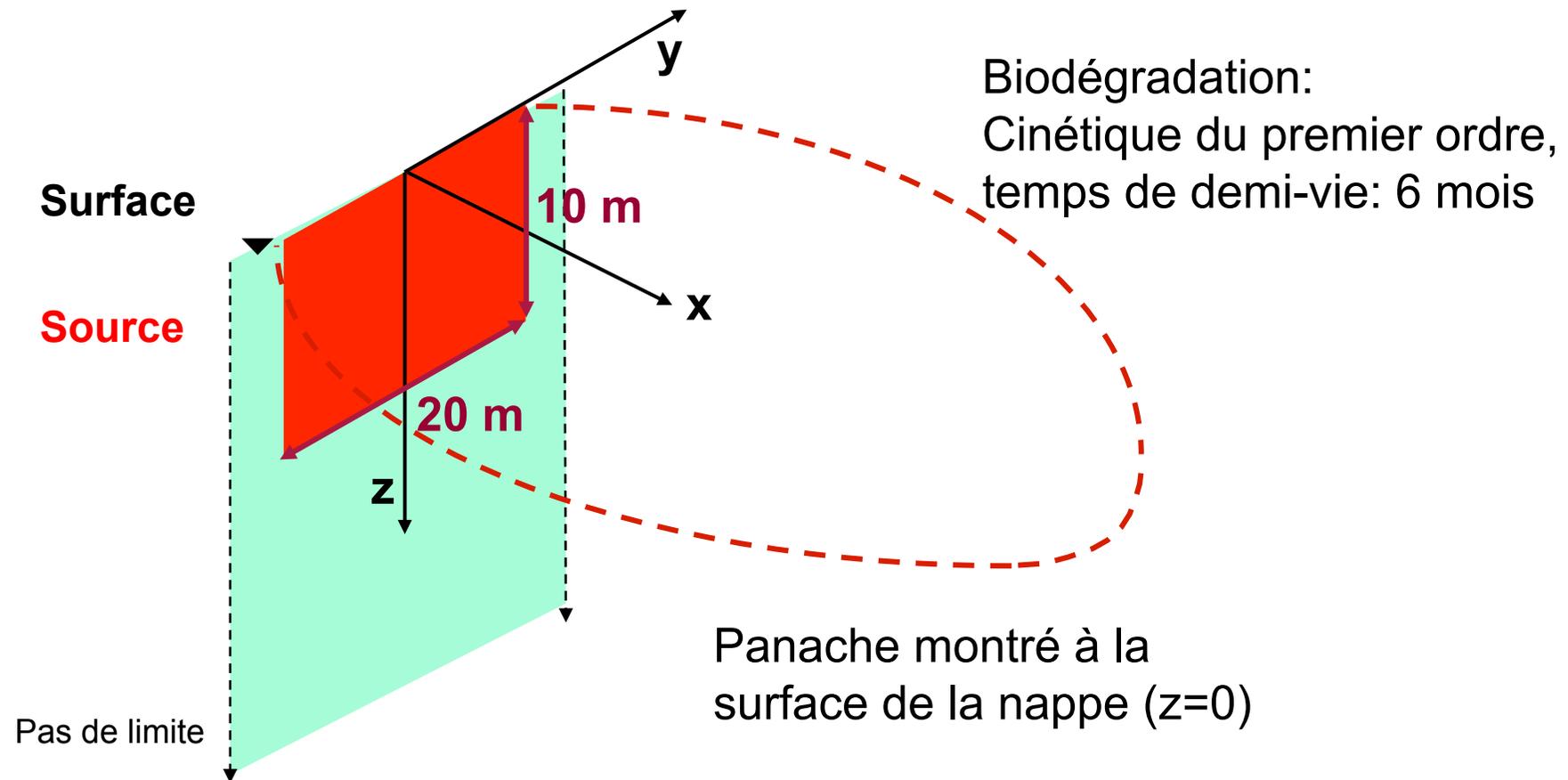
$D_z = v_{\text{eff}} \alpha_z + D_m$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_{\text{eff}} \frac{\partial C}{\partial x} - kC$$

Evolution = Dispersion - Advection - Dégradation  
de conc.

# Solutions analytiques

Scénario adopté par US EPA



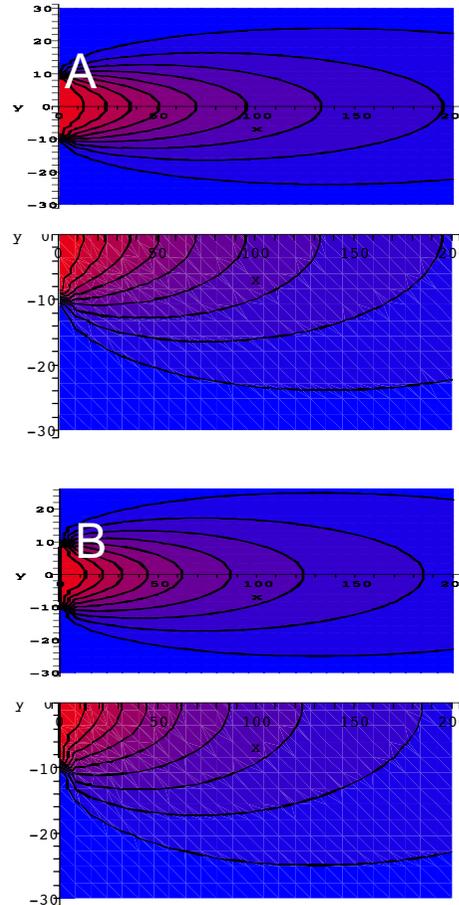
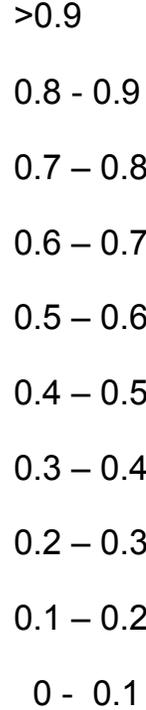
# Deux solutions pour le même problème

A

Conc. relative  $C/C_0$

Solution exacte de Neville

Temps de calcul: env. 2 min.



$$C_{(x,y,z,t)} = \frac{C_0 x}{2\sqrt{\pi\alpha_x v / \mathfrak{R}}} \int_0^{t^{1/4}} \frac{1}{\tau^3} \exp \left[ -k\tau^4 - \frac{\left(x - \frac{v}{\mathfrak{R}} \tau^4\right)^2 \mathfrak{R}}{4\alpha_x v \tau^4} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{y - 0.5Y}{2\sqrt{\alpha_y v \tau^4 / \mathfrak{R}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{y + 0.5Y}{2\sqrt{\alpha_y v \tau^4 / \mathfrak{R}}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{z - Z}{2\sqrt{\alpha_z v \tau^4 / \mathfrak{R}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{z + Z}{2\sqrt{\alpha_z v \tau^4 / \mathfrak{R}}} \right] \right\} d\tau$$

B

Solution de Domenico

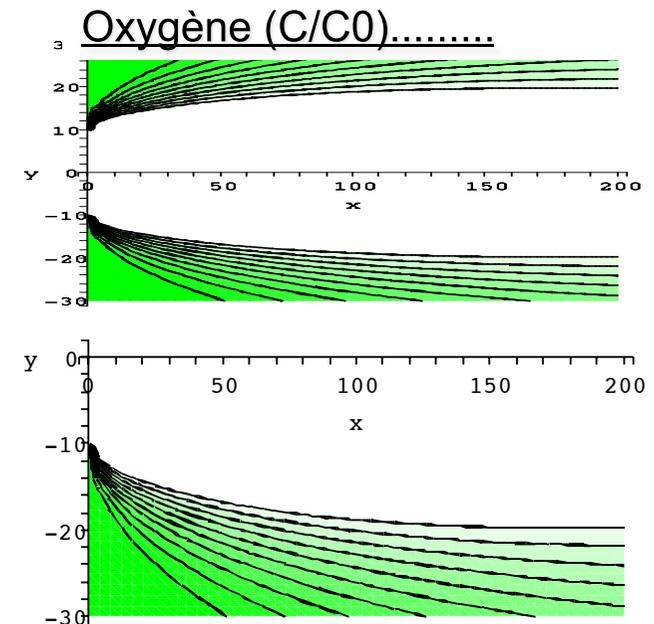
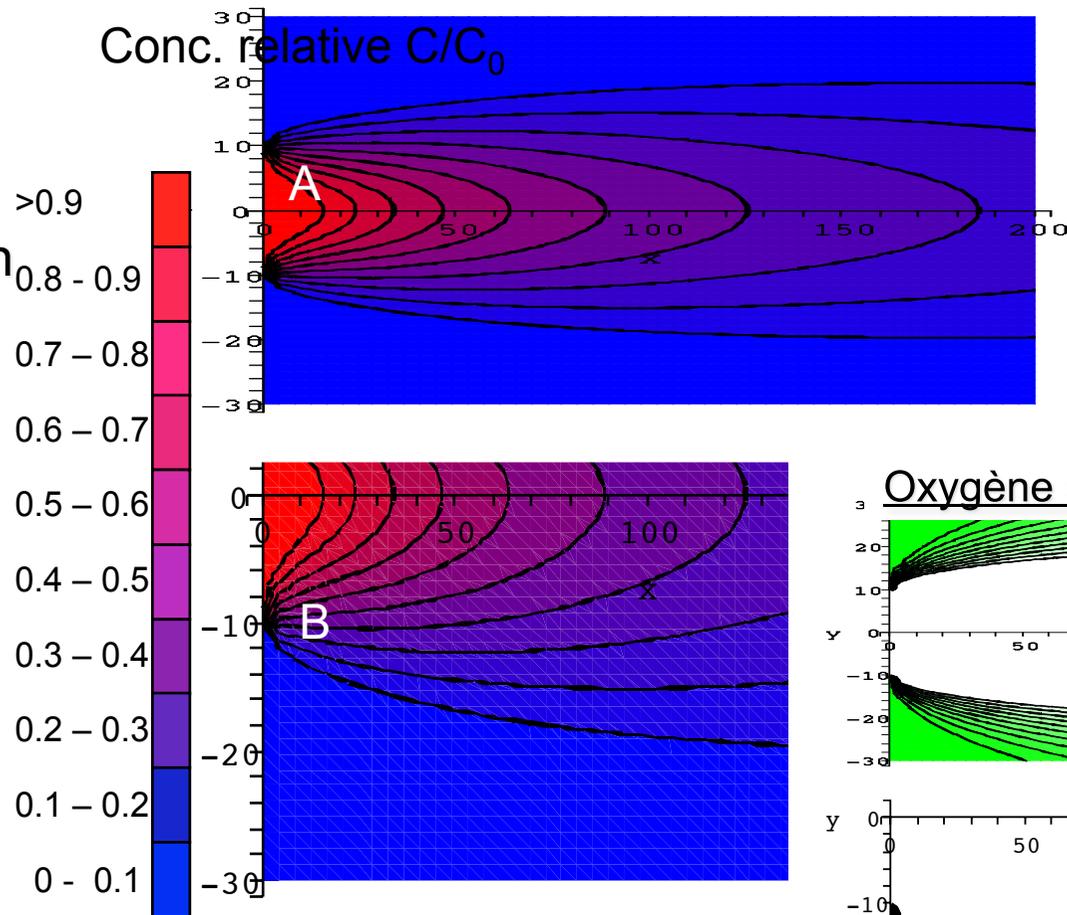
Temps de calcul: <1 sec.

$$C_{(x,y,z,t)} = \frac{C_0}{8} \exp \left[ \frac{x}{2\alpha_x} \left[ 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k\alpha_x}{v}} \right] \right] \operatorname{erf} \left[ \frac{x - \frac{vt}{\mathfrak{R}} \sqrt{1 + 4 \frac{k\alpha_x}{v}}}{2\sqrt{\frac{\alpha_x vt}{\mathfrak{R}}}} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{y + 0.5Y}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{y - 0.5Y}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{z + 0.5Z}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{z - 0.5Z}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right] \right\}$$

# Mais: la biodégradation dépend de l'oxygène..

C

Solution avec  
biodegradation  
instantanée



## BIOSCREEN-AT Natural Attenuation Decision Support System

S.S. Papadopoulos & Associates, Inc. M.Karanovic (Jul 2007)  
Version 1.43

### 1. HYDROGEOLOGY

Seepage Velocity\*  $V_s$   (ft/yr)  
*or*  
 Hydraulic Conductivity  $K$   (cm/sec)  
 Hydraulic Gradient  $i$   (ft/ft)  
 Porosity  $n$   (-)

### 2. DISPERSION

Longitudinal Dispersivity\*  $\alpha_x$   (ft)  
 Transverse Dispersivity\*  $\alpha_y$   (ft)  
 Vertical Dispersivity\*  $\alpha_z$   (ft)  
*or*  
 Estimated Plume Length  $L_p$   (ft)

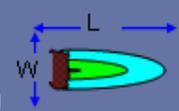
### 3. ADSORPTION

Retardation Factor\*  $R$   (-)  
*or*  
 Soil Bulk Density  $\rho$   (kg/l)  
 Partition Coefficient  $K_{oc}$   (L/kg)  
 Fraction Organic Carbon  $f_{oc}$   (-)

### 4. BIODEGRADATION

1st Order Decay Coeff\*  $\lambda$   (per yr)  
*or*  
 Solute Half-Life  $t_{-half}$   (year)  
***or Instantaneous Reaction Model***  
 Delta Oxygen\*  $DO$   (mg/L)  
 Delta Nitrate\*  $NO_3$   (mg/L)  
 Observed Ferrous Iron\*  $Fe^{2+}$   (mg/L)  
 Delta Sulfate\*  $SO_4$   (mg/L)  
 Observed Methane\*  $CH_4$   (mg/L)

### 5. GENERAL

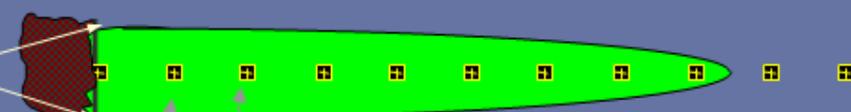
Modeled Area Length\*  (ft)   
 Modeled Area Width\*  (ft)  
 Simulation Time\*  (yr)

### 6. SOURCE DATA

Source Thickness  (ft)

Source	
Width (ft)	Conc. (mg/L)
100	9

Exponentially Decaying Conc.



*View of Plume Looking Down*

*Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells  
If No Data Leave Blank or Enter "0"*

### 7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Concentration (mg/L)	<input type="text" value="9.0"/>	<input type="text" value="8.0"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text" value="1.0"/>	<input type="text" value=".02"/>	<input type="text" value=".005"/>			
Dist. from Source (ft)	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="150"/>	<input type="text" value="300"/>	<input type="text" value="450"/>	<input type="text" value="600"/>	<input type="text" value="750"/>	<input type="text" value="900"/>	<input type="text" value="1050"/>	<input type="text" value="1200"/>	<input type="text" value="1350"/>	<input type="text" value="1500"/>

### 8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

**RUN CENTERLINE**  
View Centerline

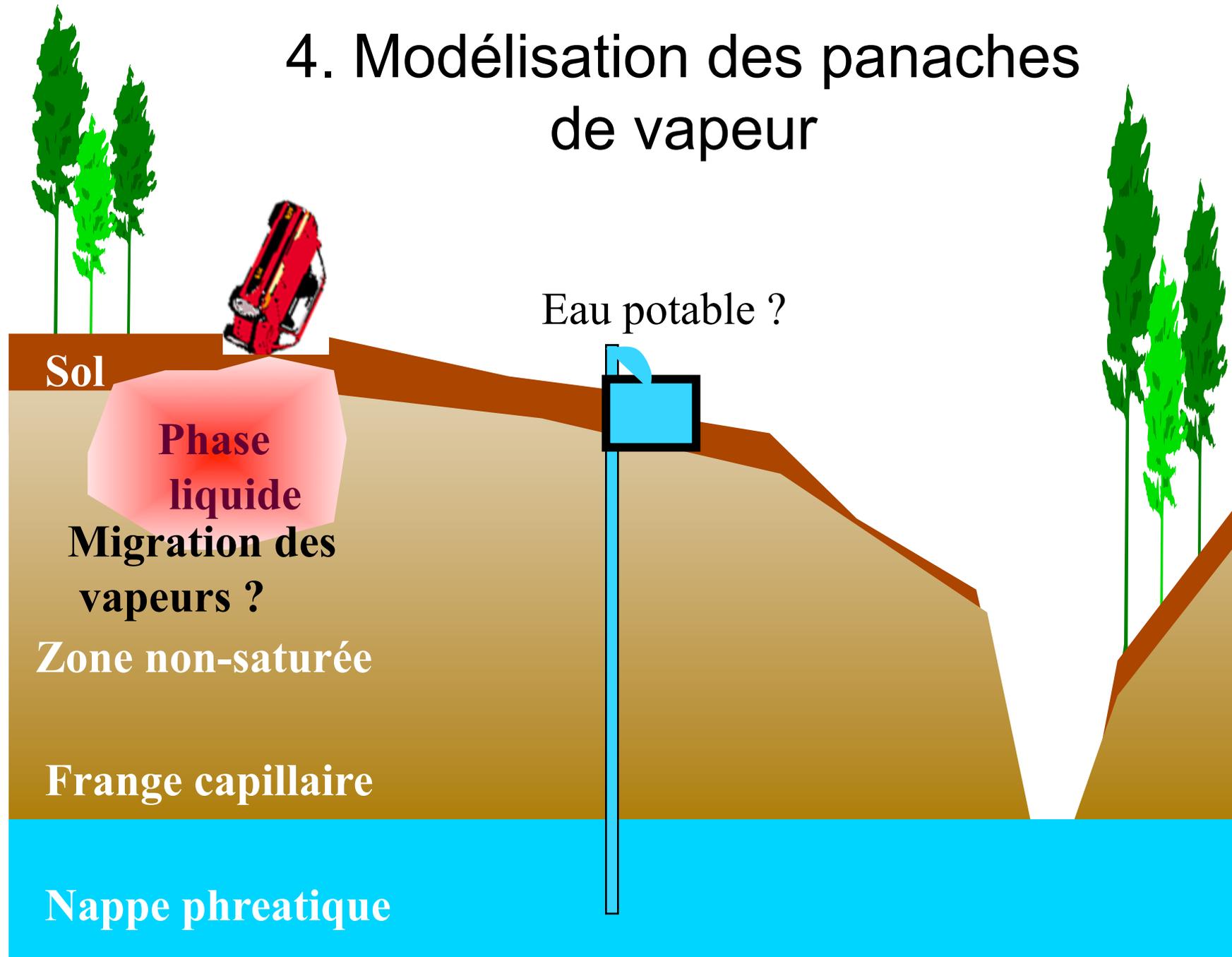
**RUN PLUME**  
View Plume

#### Data Input Instructions:

→ 1. Enter value directly...or  
 → 2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).

Variable\* → Data used directly in model.  
 → Value calculated by model. (Don't enter any data).

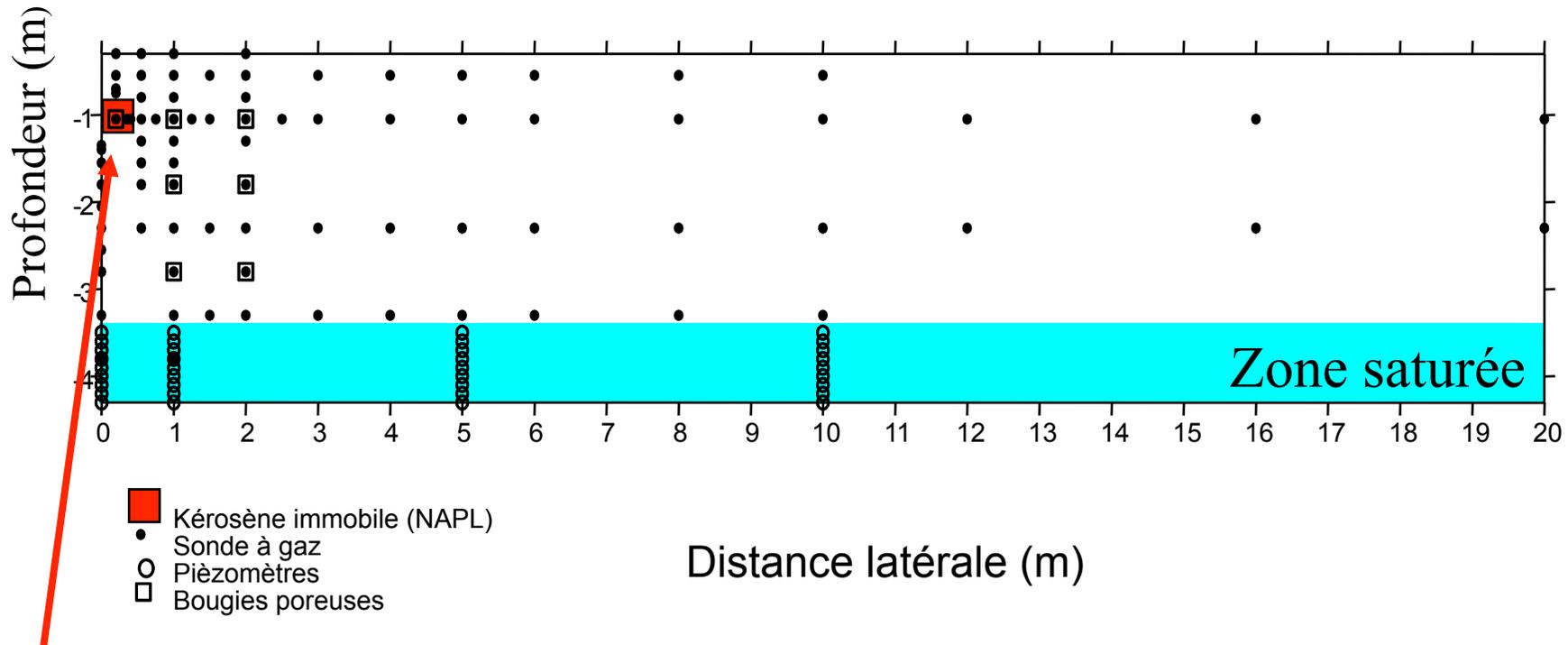
# 4. Modélisation des panaches de vapeur



**Qu'observons nous dans un site réel ?**  
**Pollution contrôlée à la base aérienne Værløse DK en juillet 2001**



# Instrumentation du site



Emplacement contrôlé de 12 L de kérosène, avec 3 % toluène, 1 % benzène, 7 % n-héxane, 15 % isooctane et 9 autres hydrocarbures.

Christophersen, M., *et al. J. Contam. Hydrol.* **81**, 1-33 (2005).



## Modèle numérique utilisé



**MOFAT** (A.K. Katyal, J.J.Kaluarachchi and J.C.Parker, 1991)

- 2-D éléments finis, zone non-saturée et saturée
- Gère jusqu'à 5 composé en 3 phases
- Diffusion et écoulement par gravité en phase gaz
- biodégradation en cinétique de premier ordre

**Gaganis, P., H.K. Karapanagioti et V.N. Burganos, 2002.** Modeling multicomponent NAPL transport in the unsaturated zone with the constituent averaging technique. *Advances in Water Resources* 25, 723-32.

**Bouchard, D., D. Hunkeler, P. Gaganis, R. Aravena, P. Höhener et P. Kjeldsen, 2008.** Carbon isotope fractionation during migration of petroleum hydrocarbon vapors in the unsaturated zone: field experiment at Værløse Airbase, Denmark, and modeling. *Environ. Sci. Technol.* 42, 596-601.

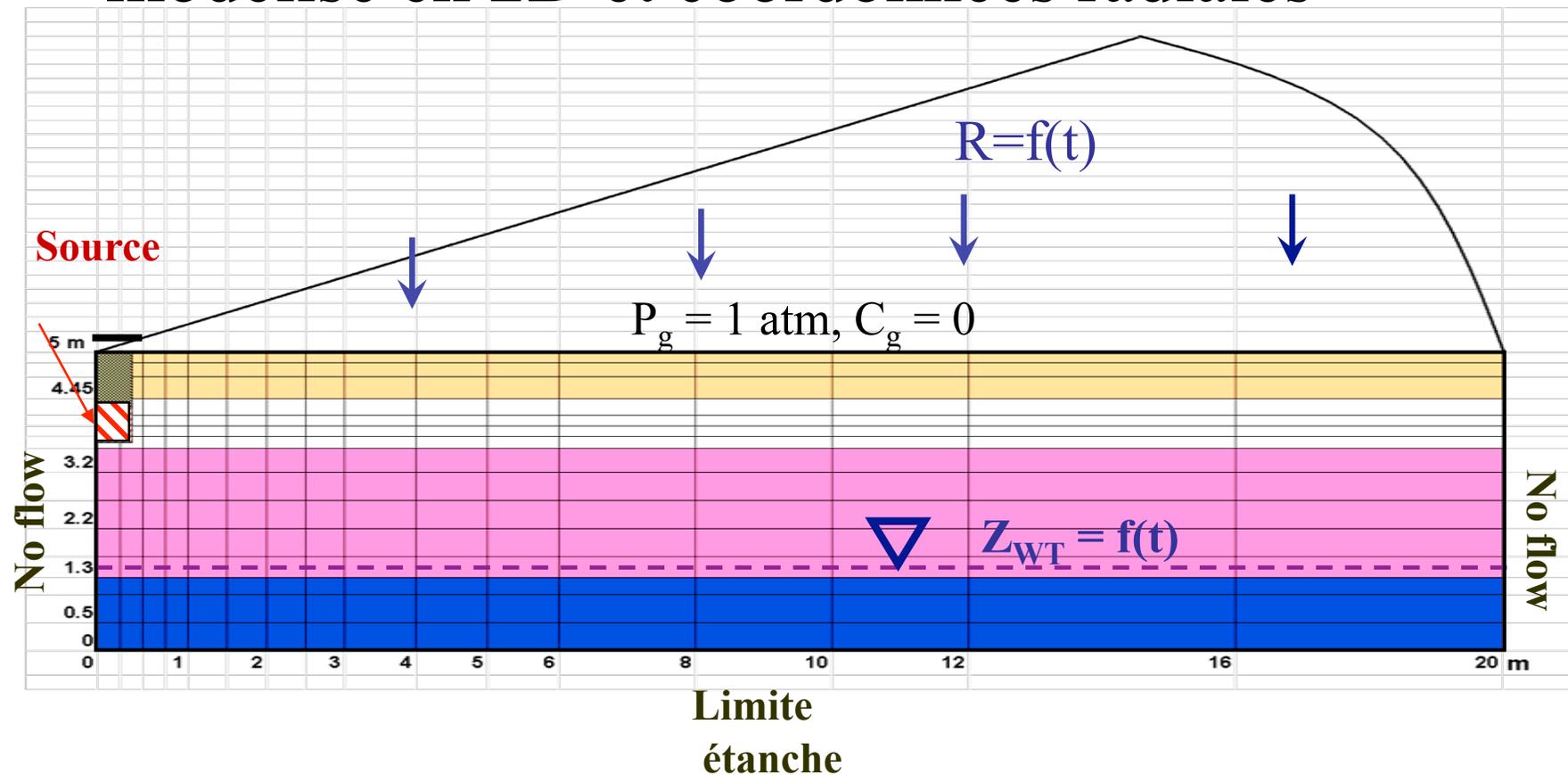


# Application



## Domaine

- modélisé en 2D et coordonnées radiales



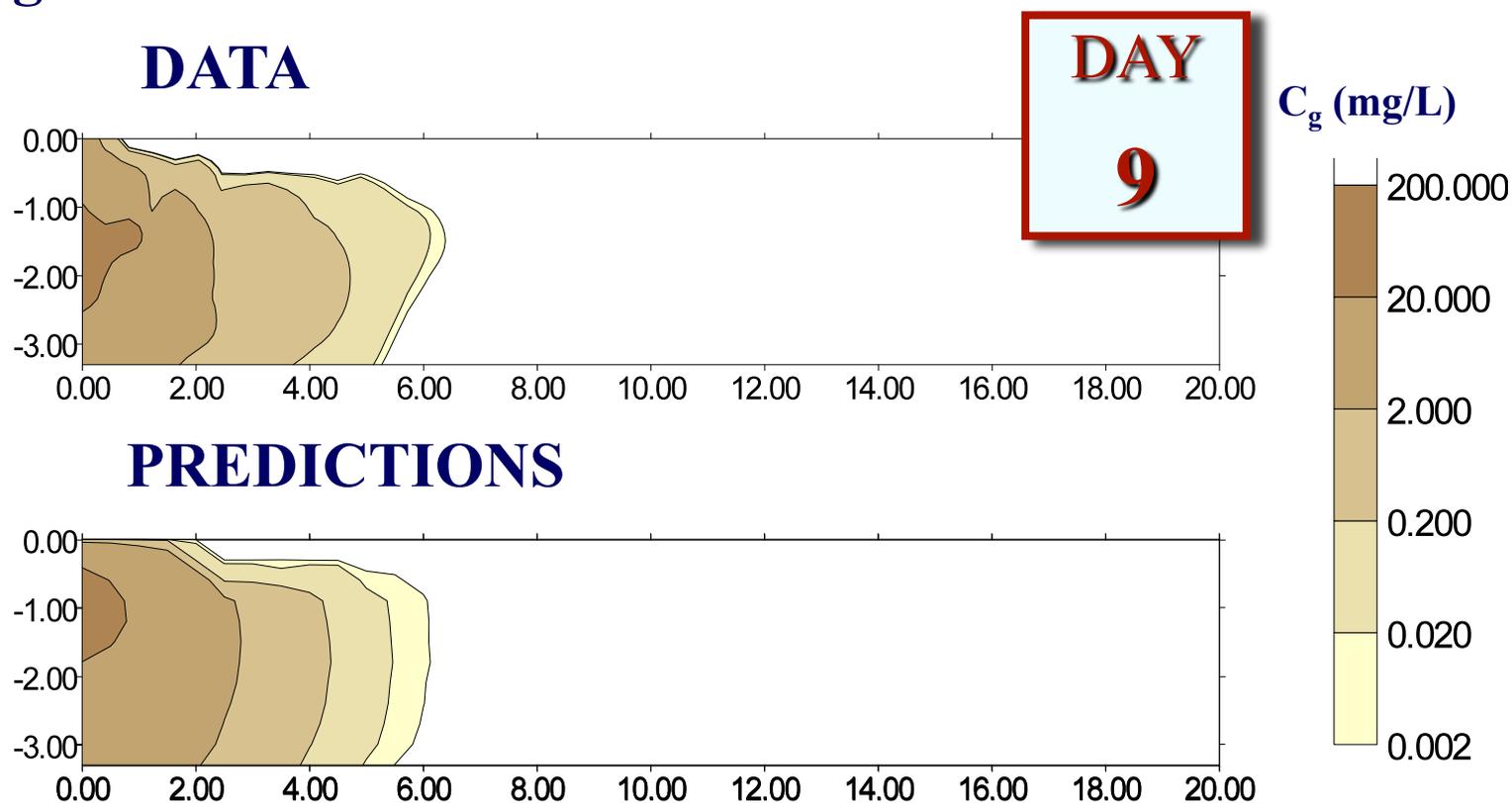


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



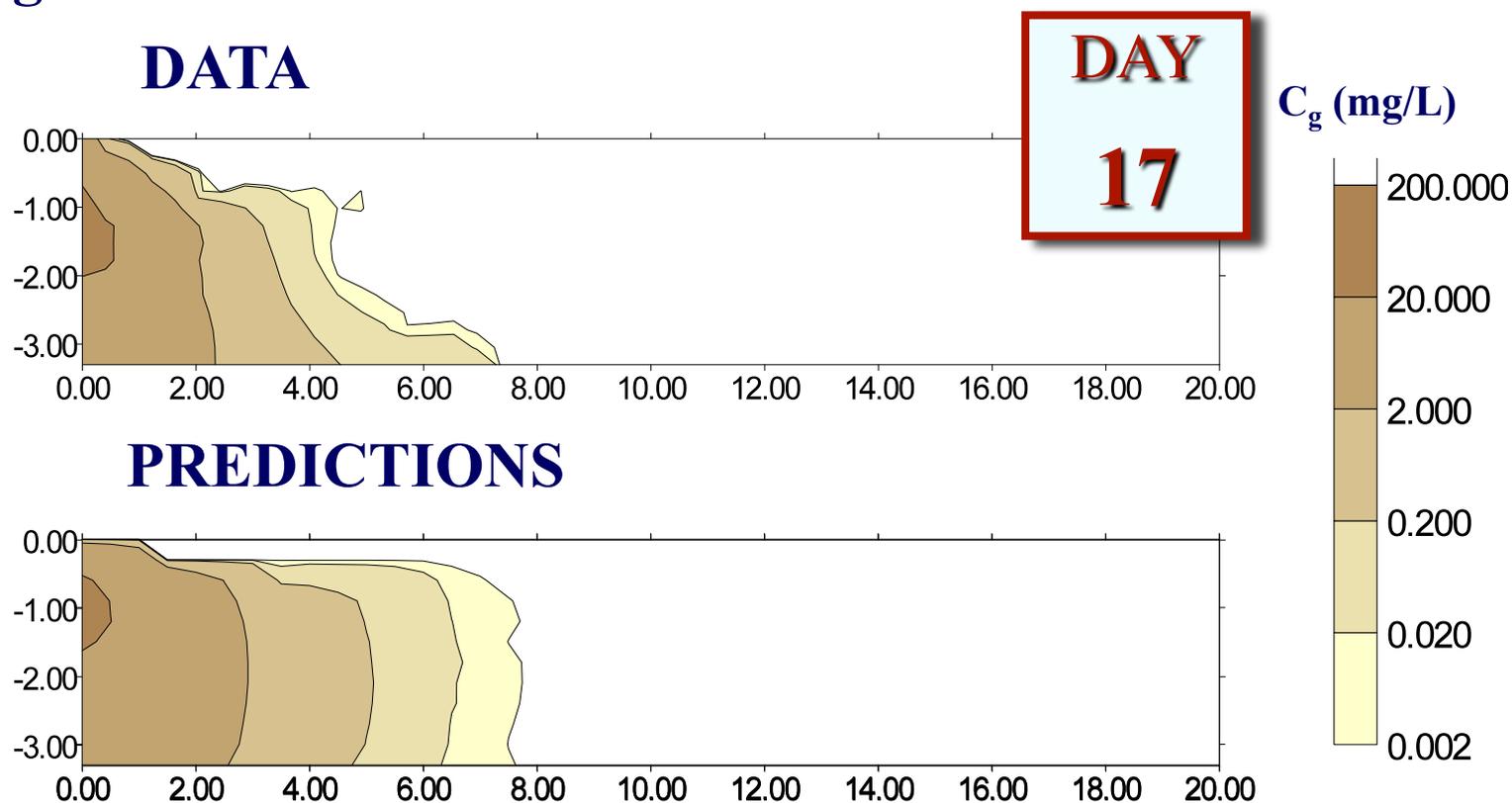


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



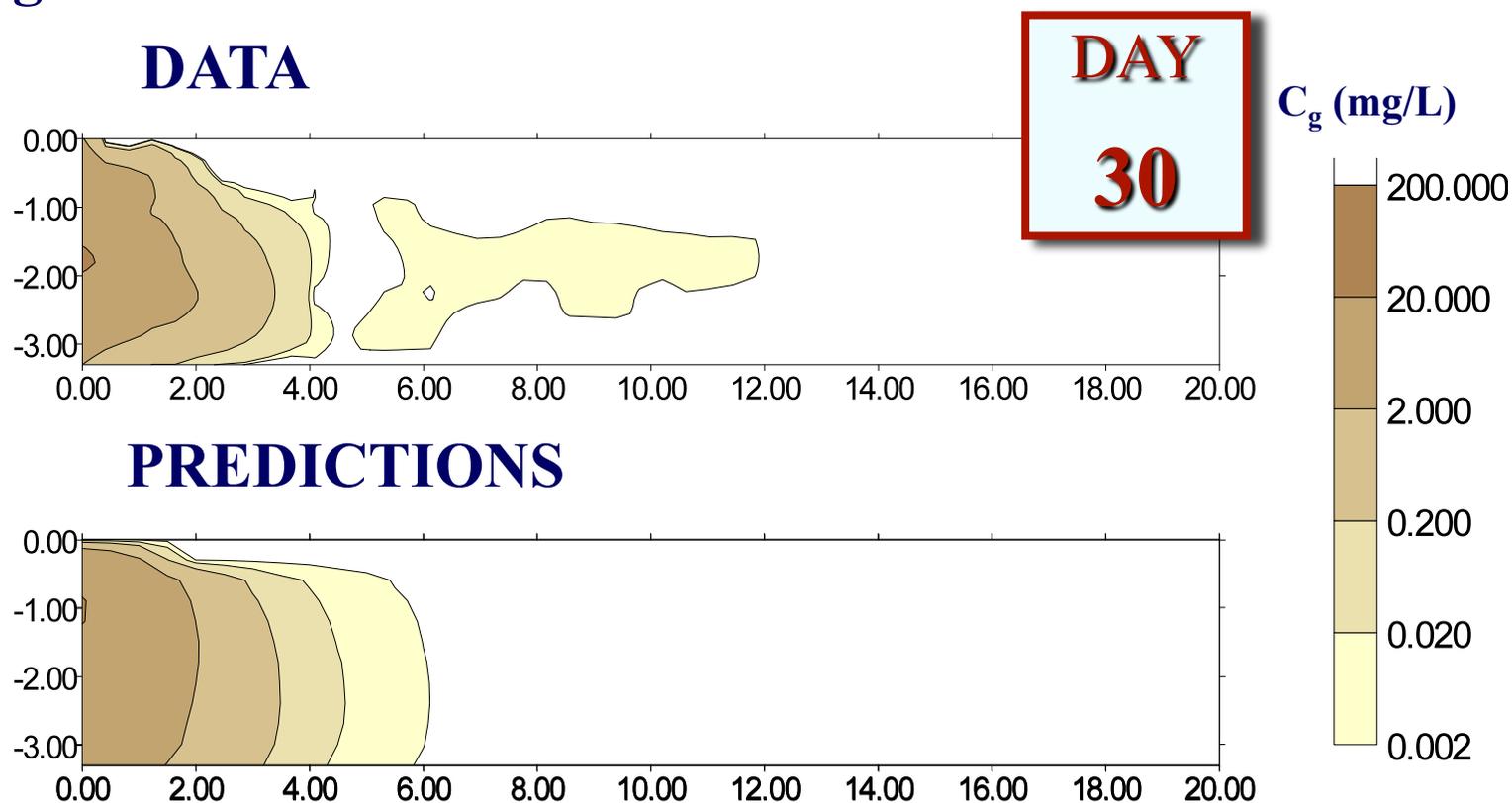


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



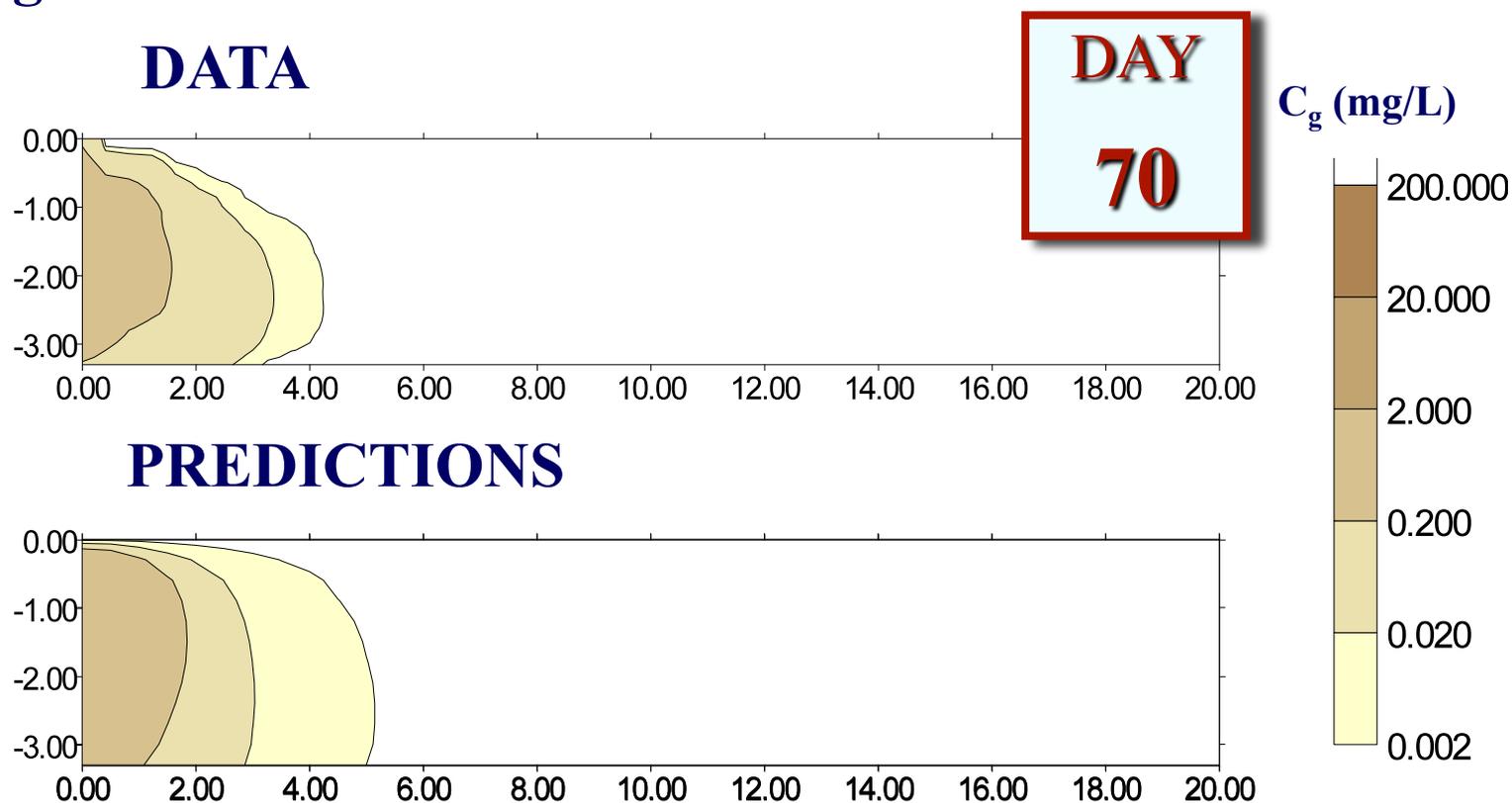


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



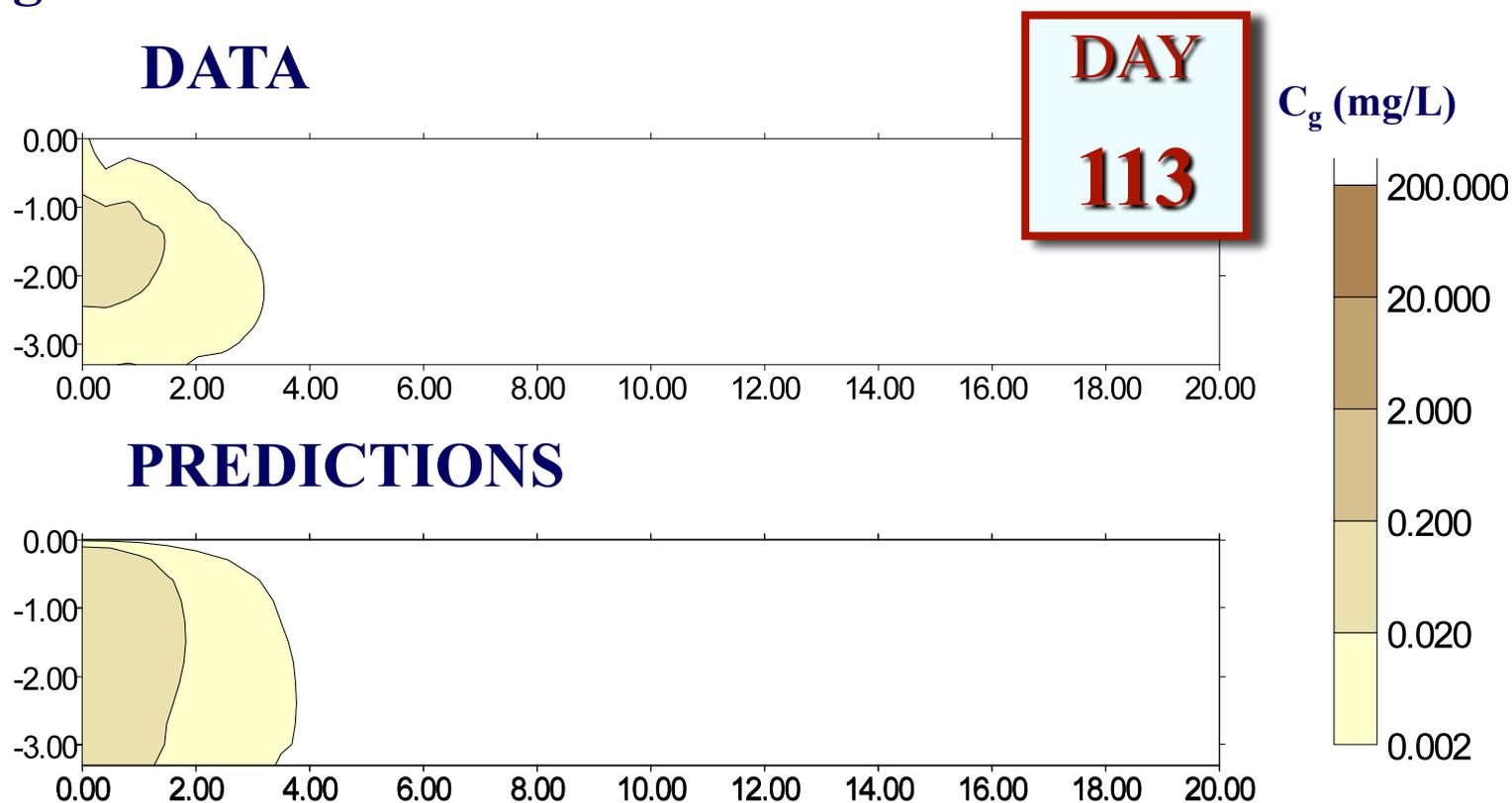


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



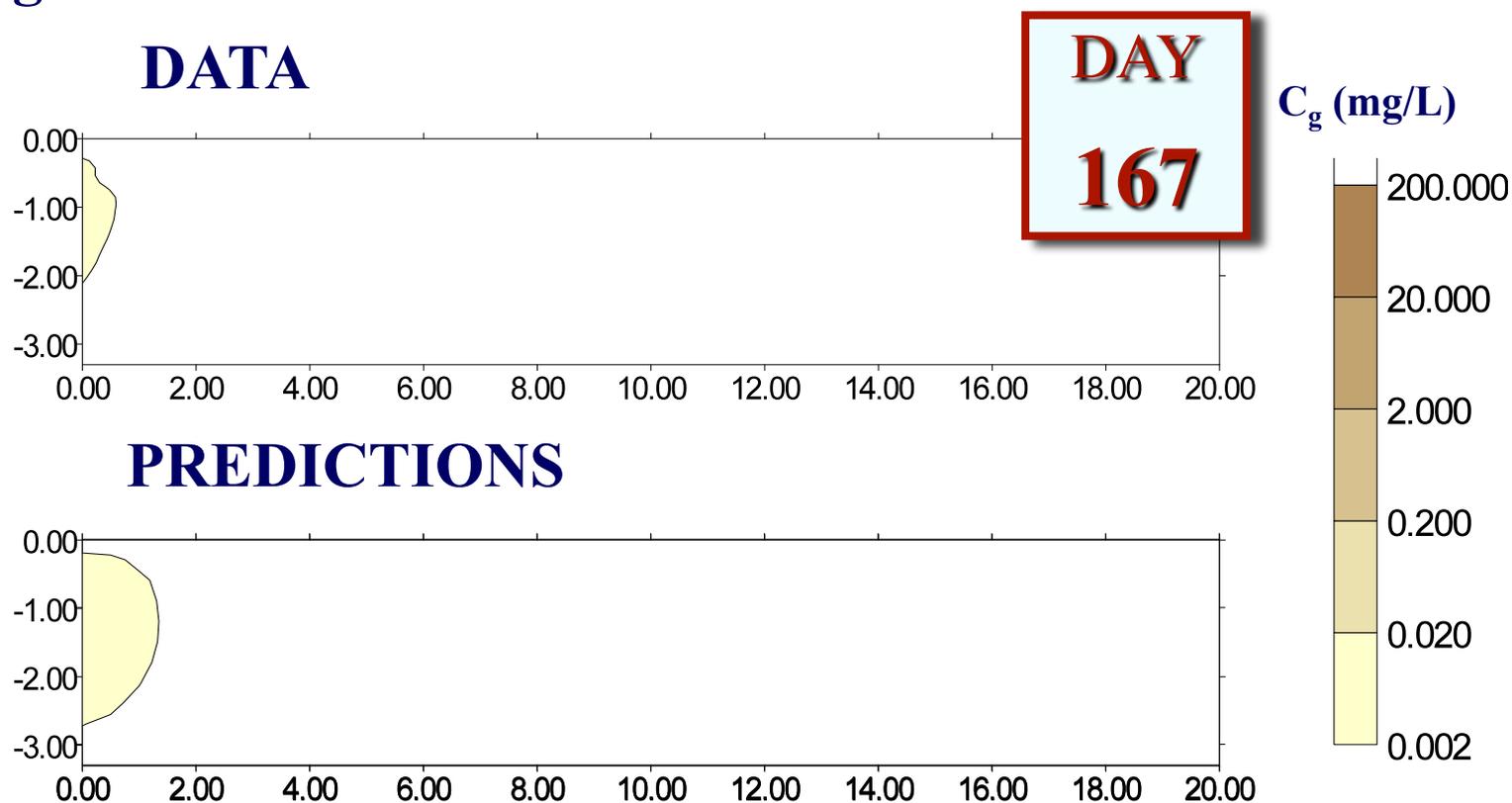


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **Hexane**



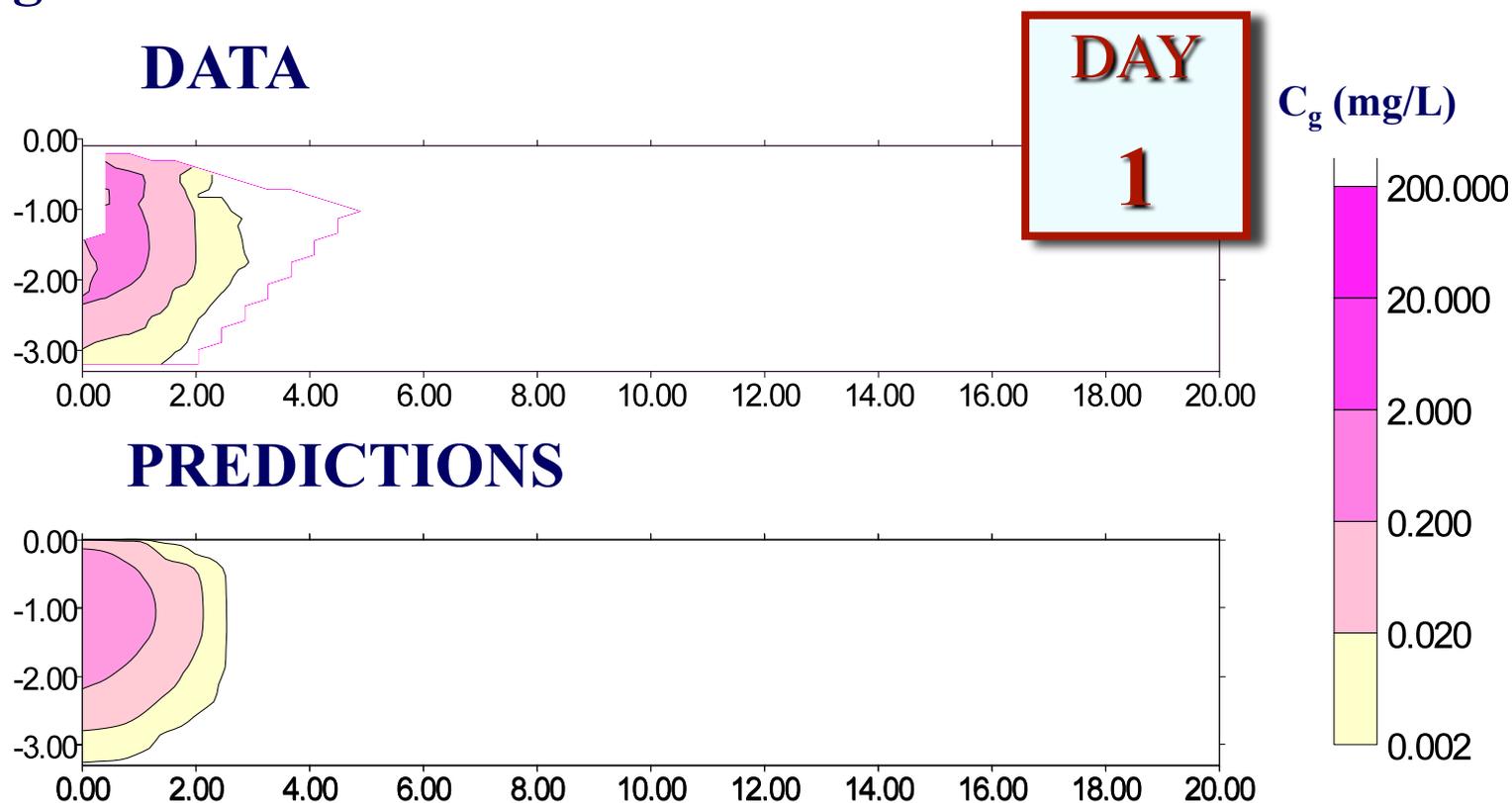


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



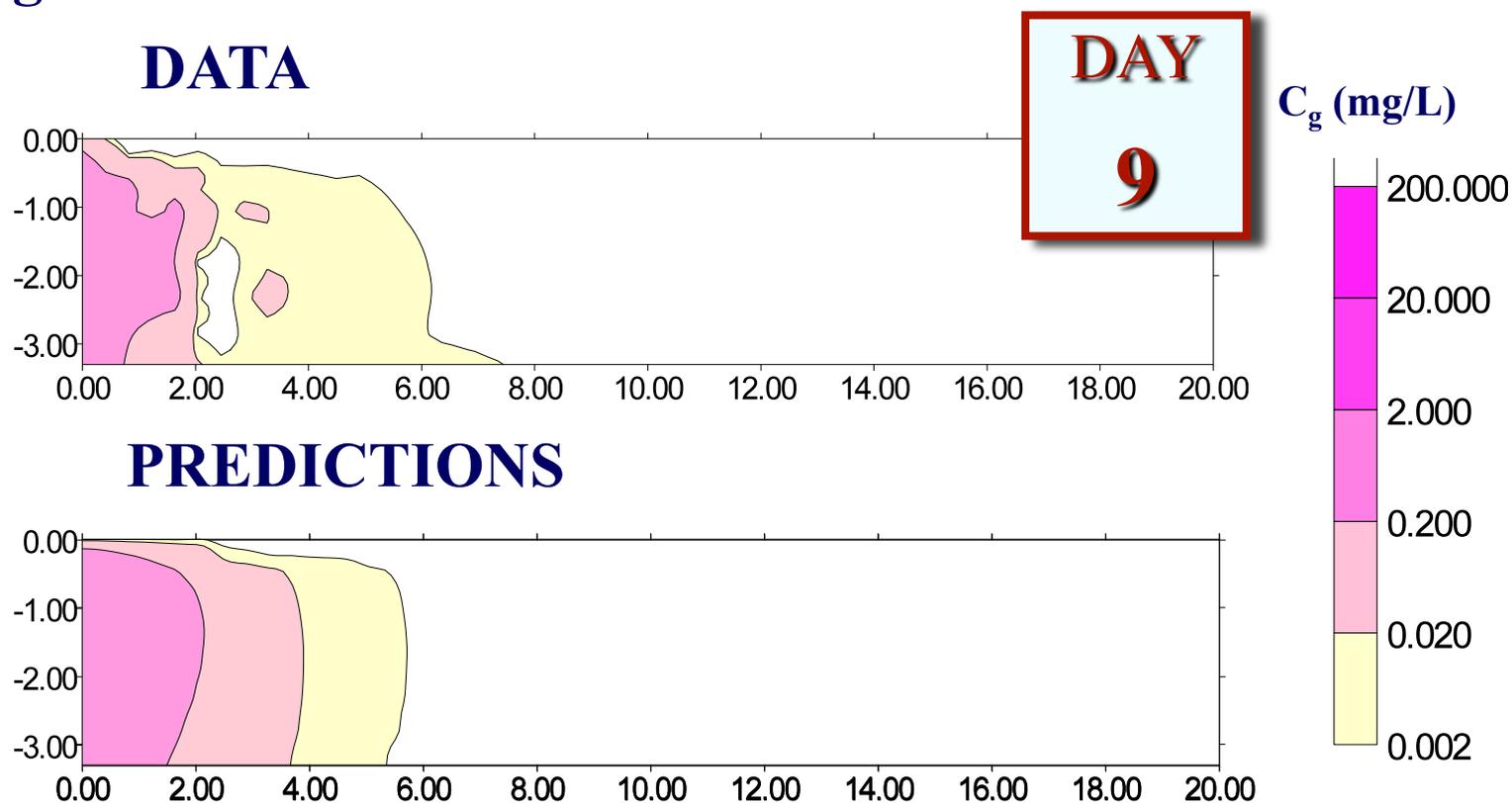


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



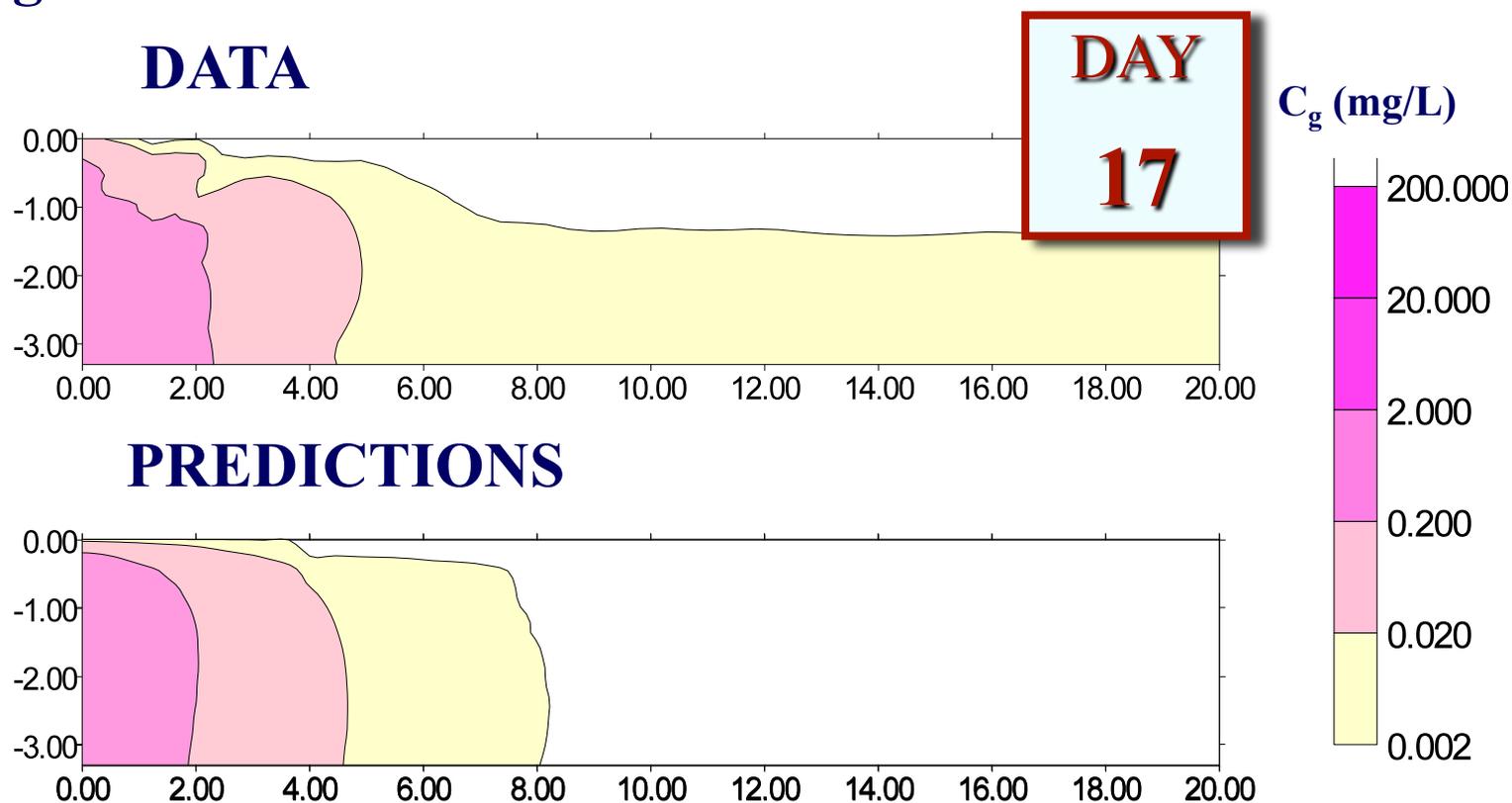


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



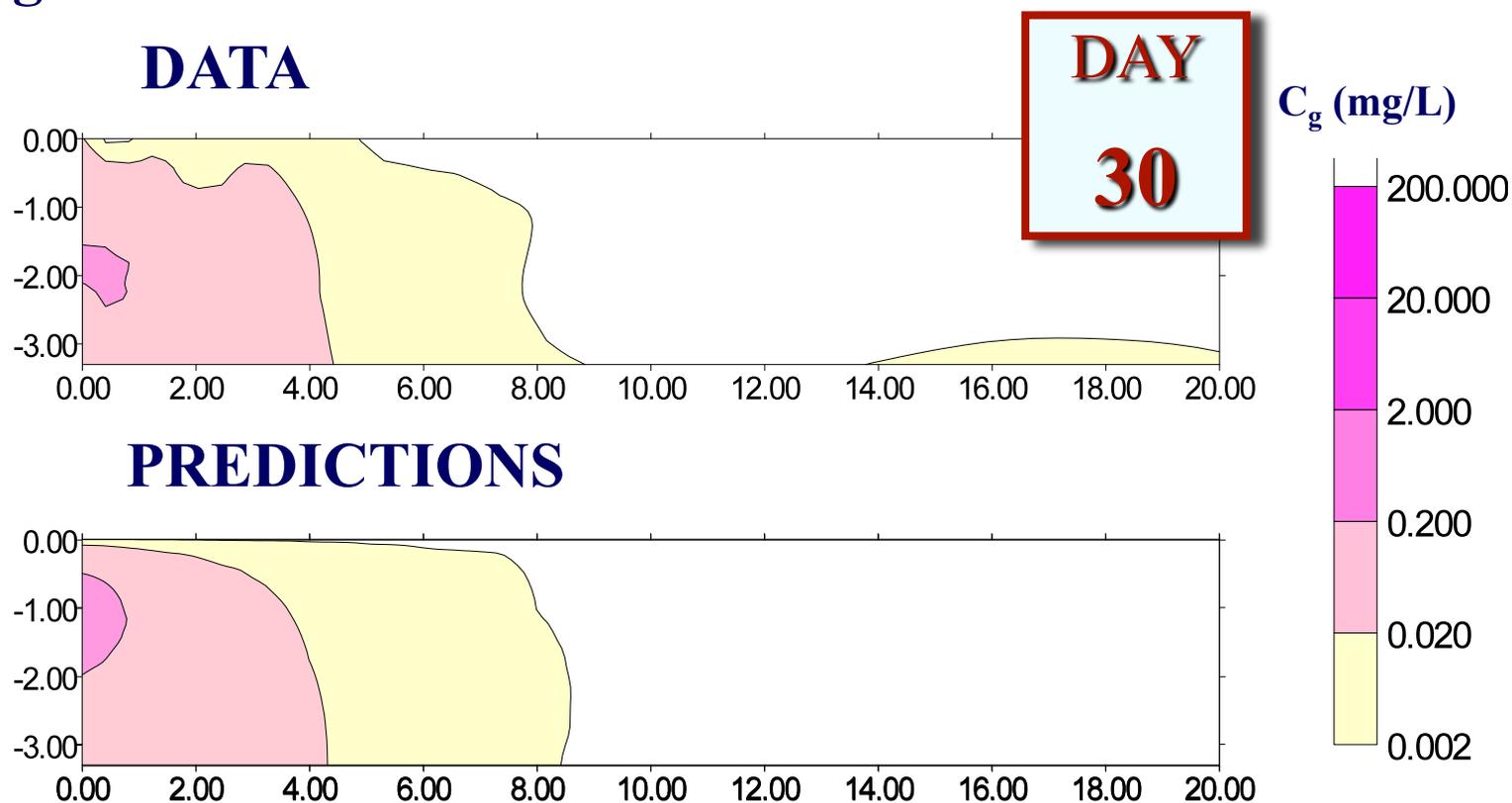


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



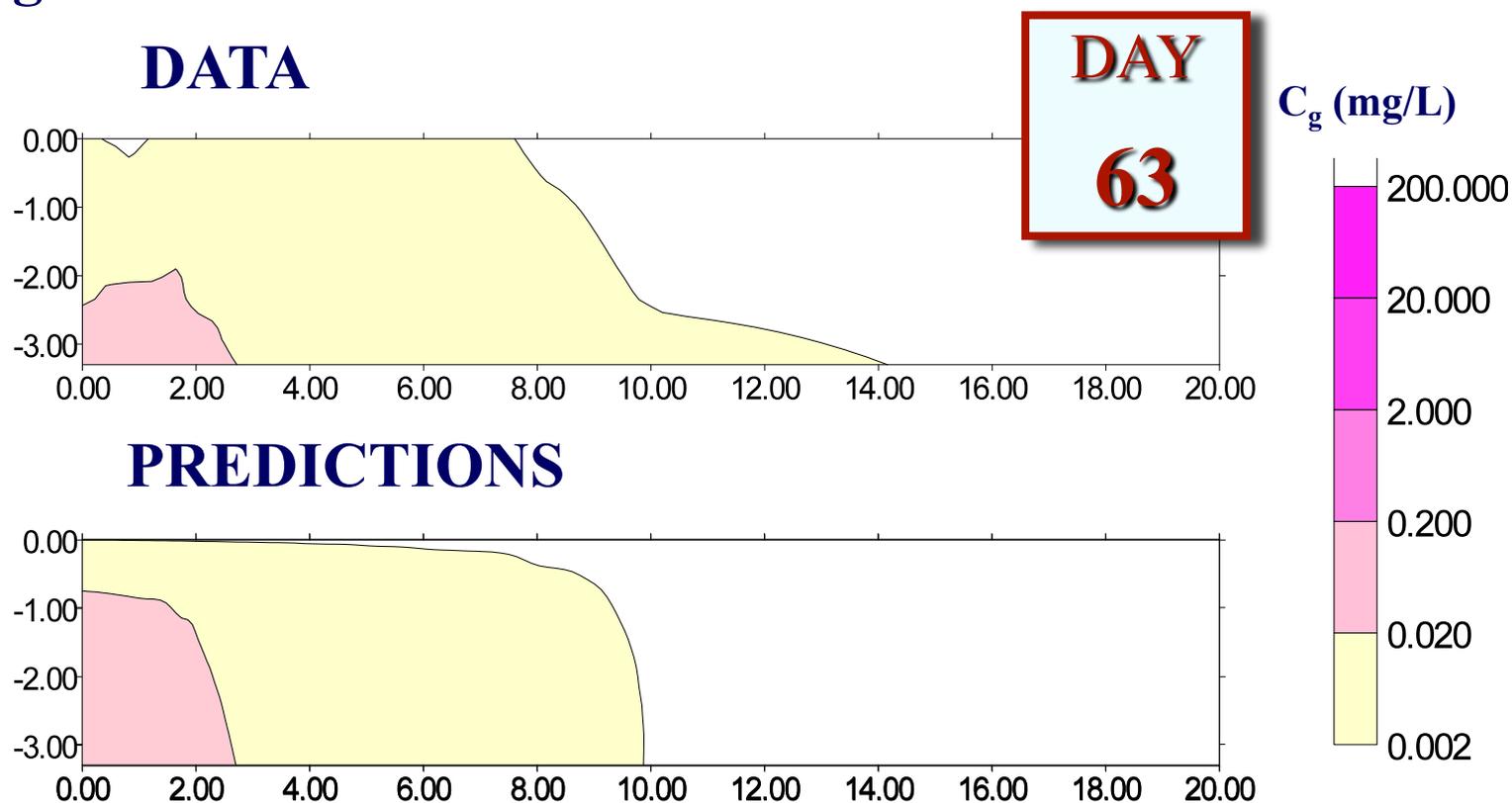


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



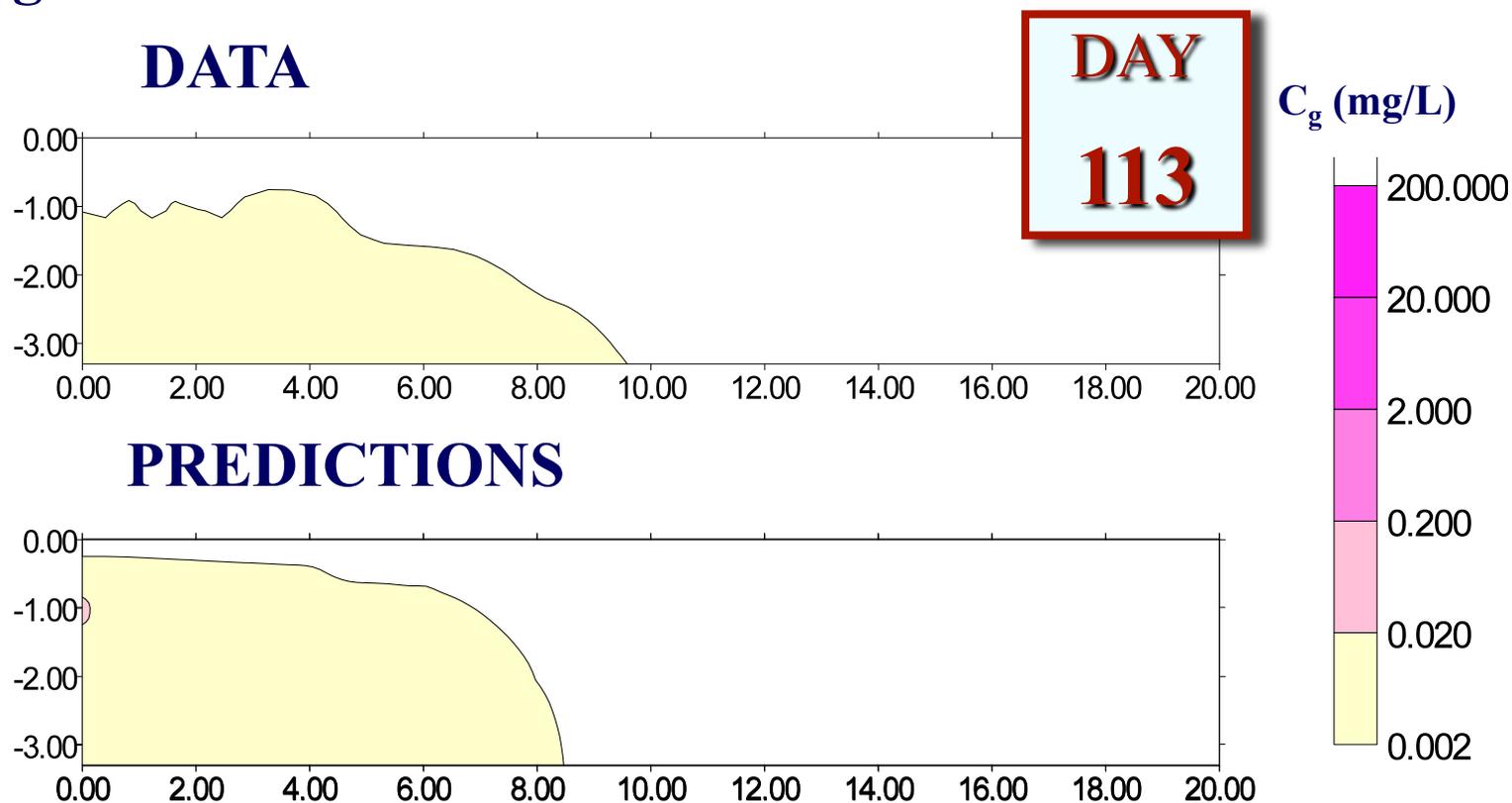


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**



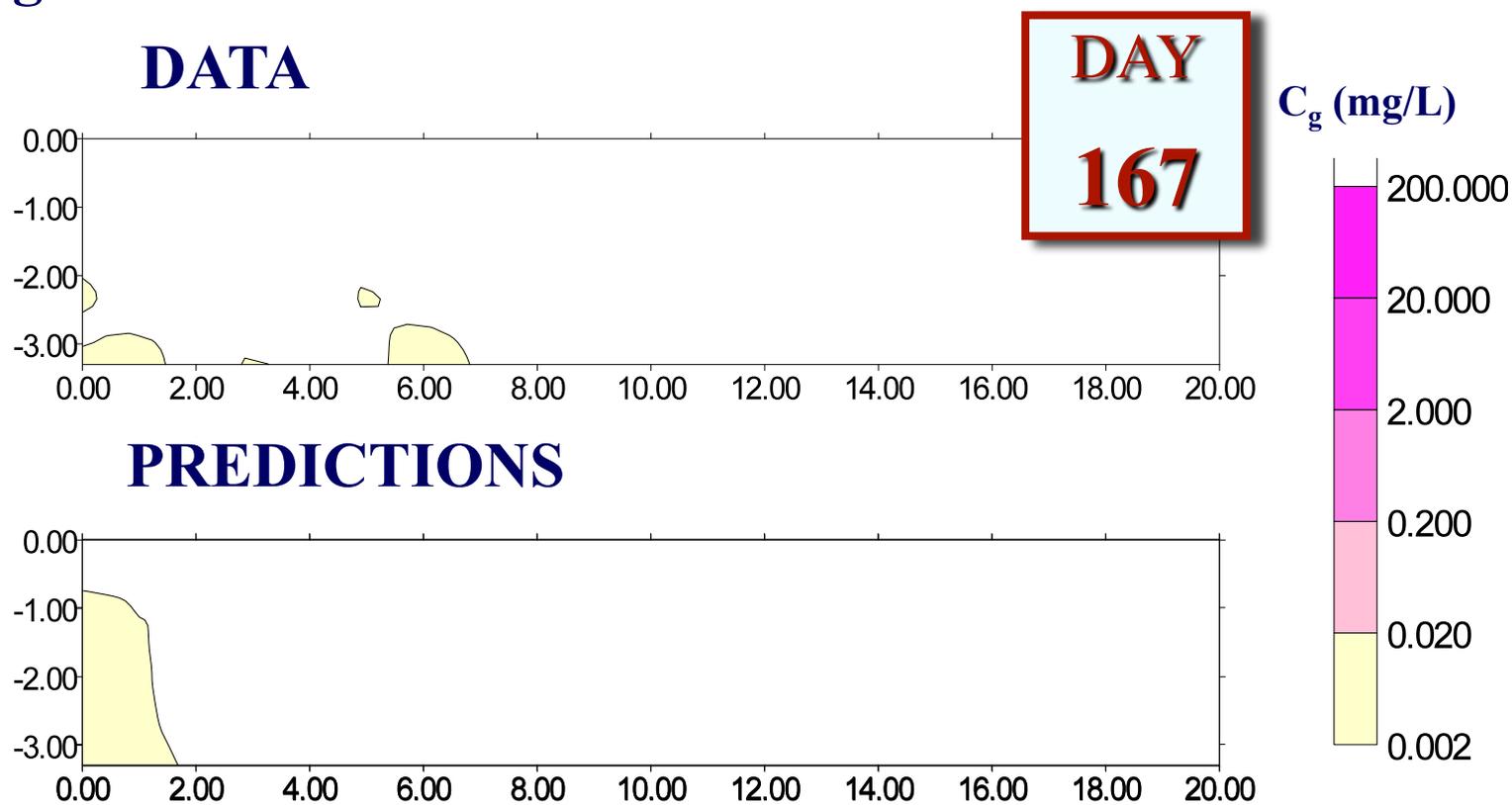


# Modeling Results



## Measured vs. Predicted Gaseous Concentrations

Target contaminant: **CFC 113**

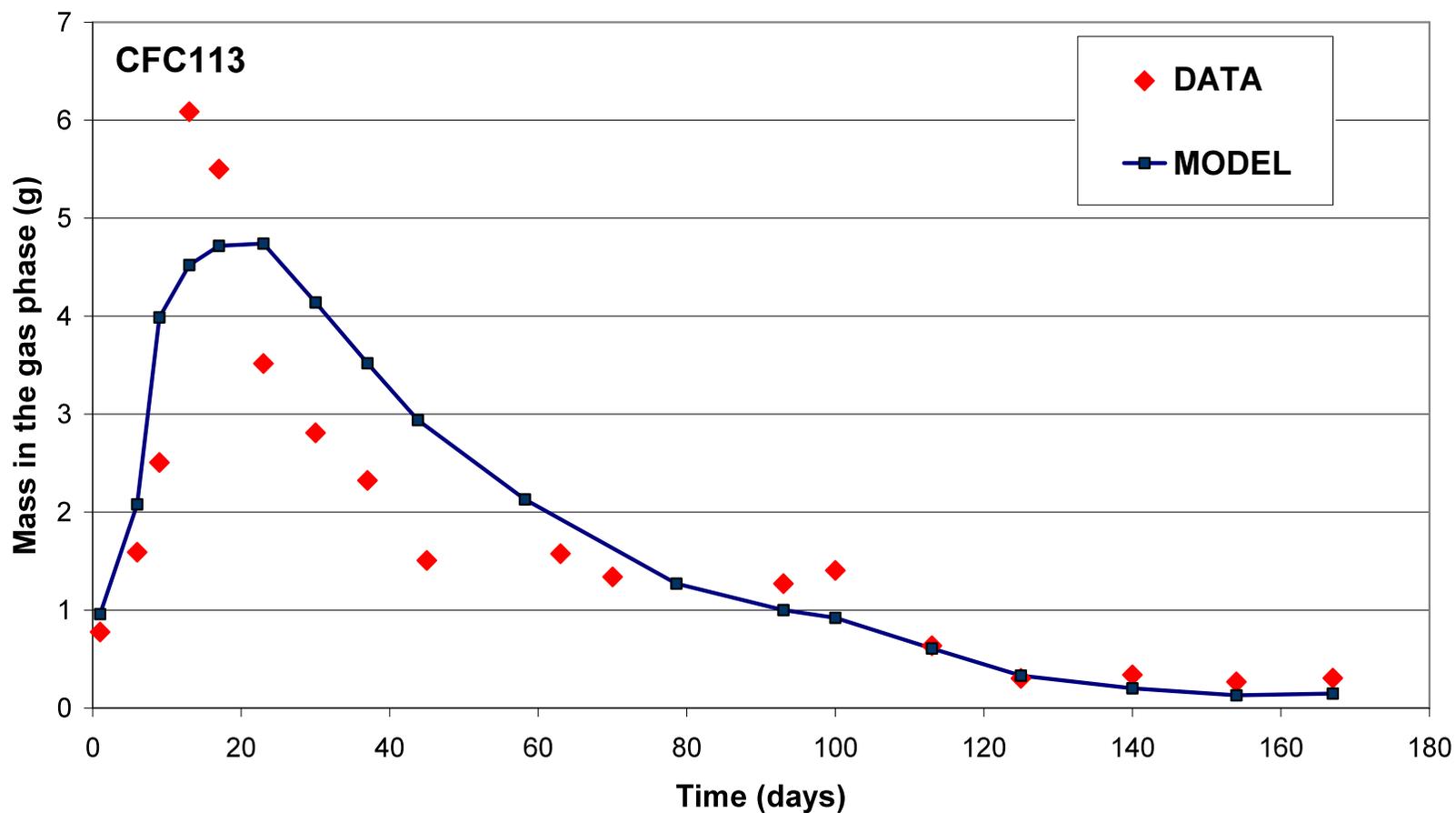




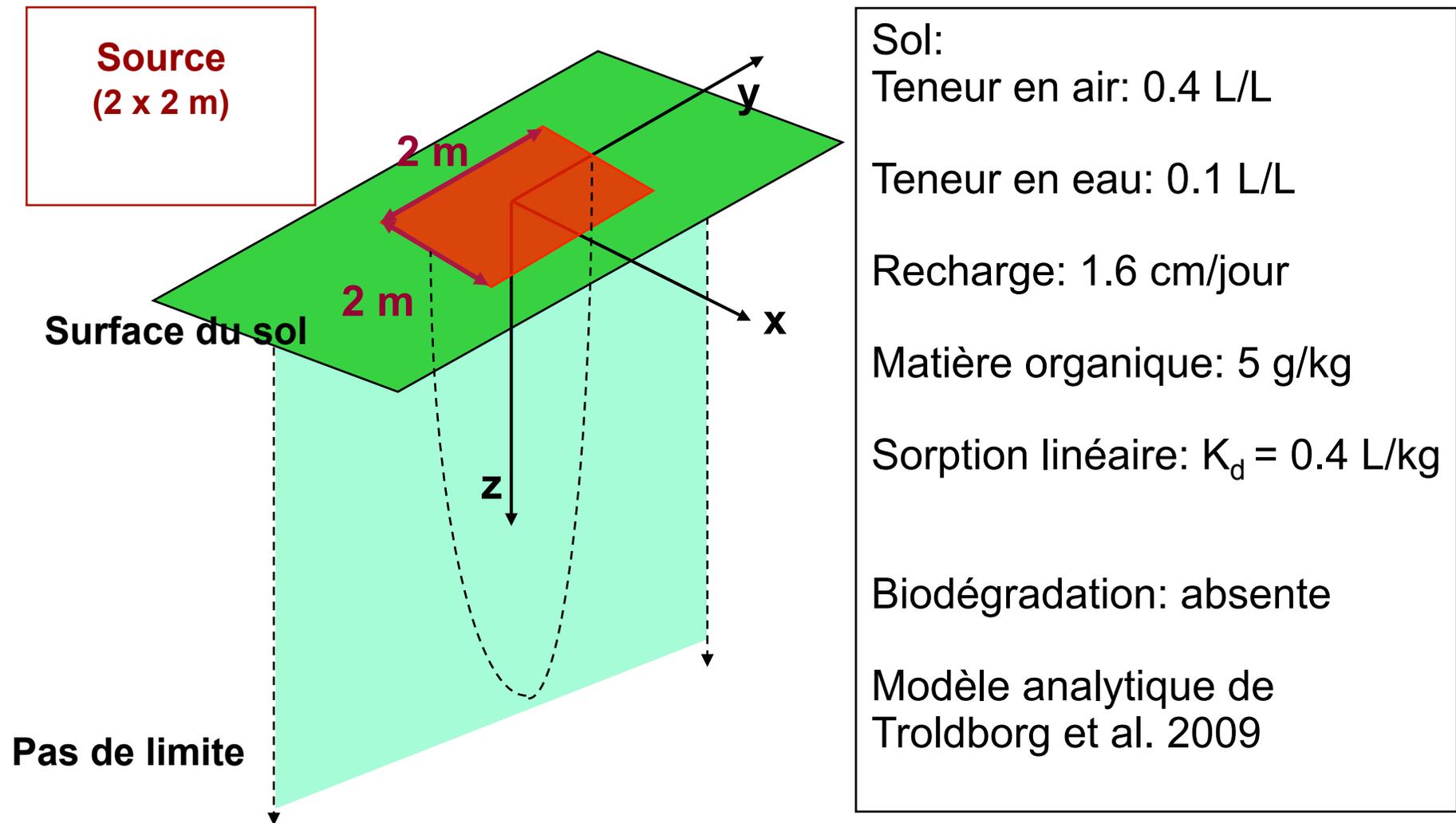
# Modeling Results



## Mass in the Gas Phase

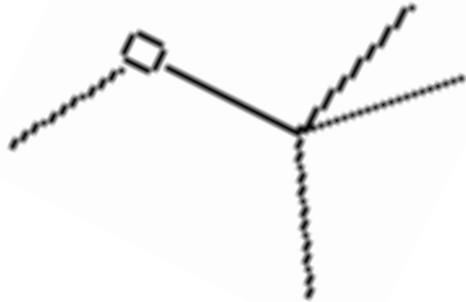


## Panache de MTBE et hexane en zone non-saturée

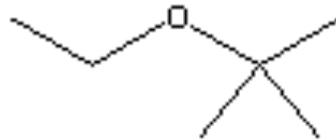


## Différence entre MTBE et hexane

### MTBE



- **Coeff. Henry  $H= 0.003$**
- **Additif d'essence**
- **SP95: 2 %, SP98: 8 %**
- **Production mondiale:  
env. 25 Mio t/an**
- **en France: ETBE**

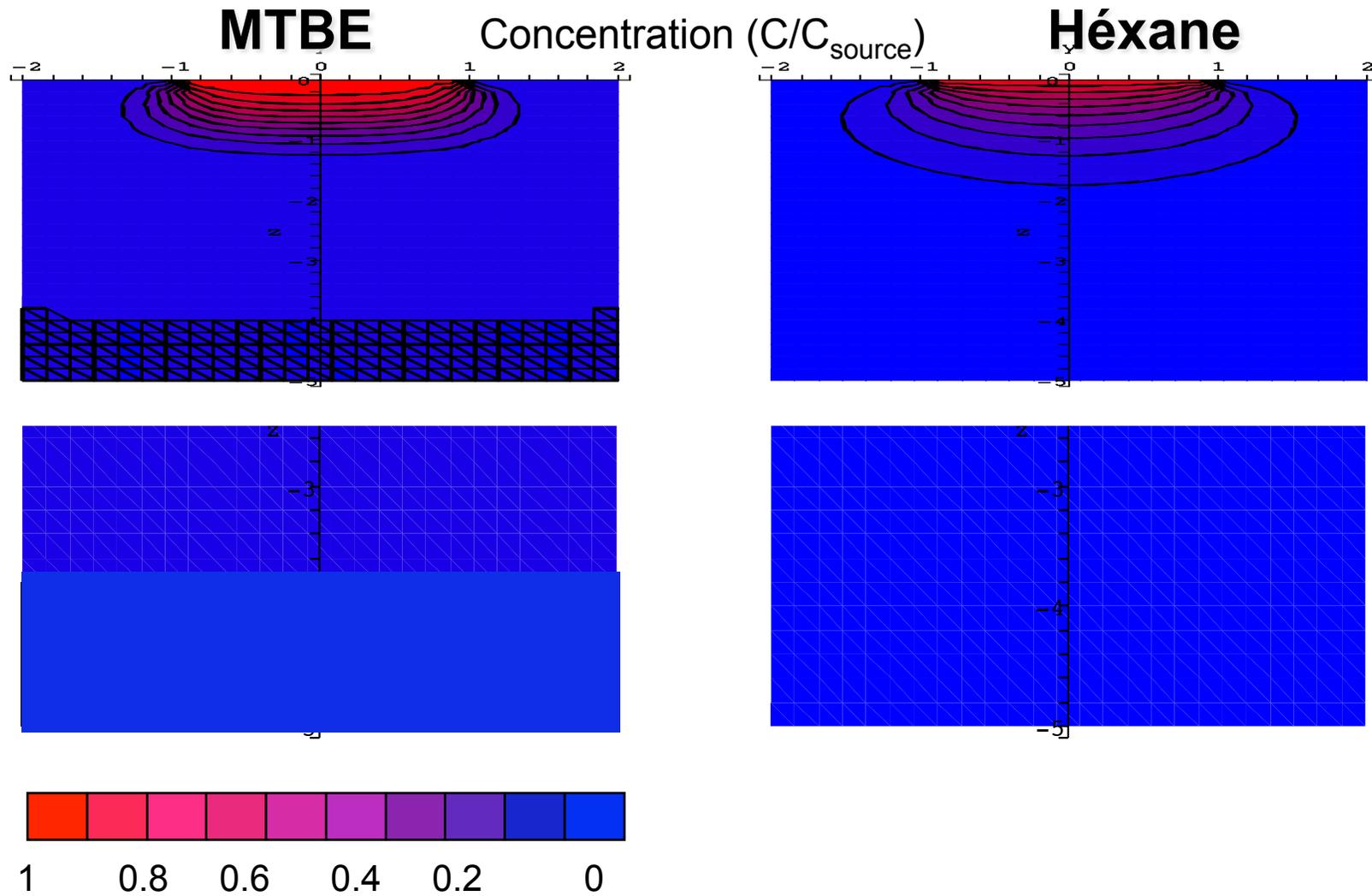


### Héxane

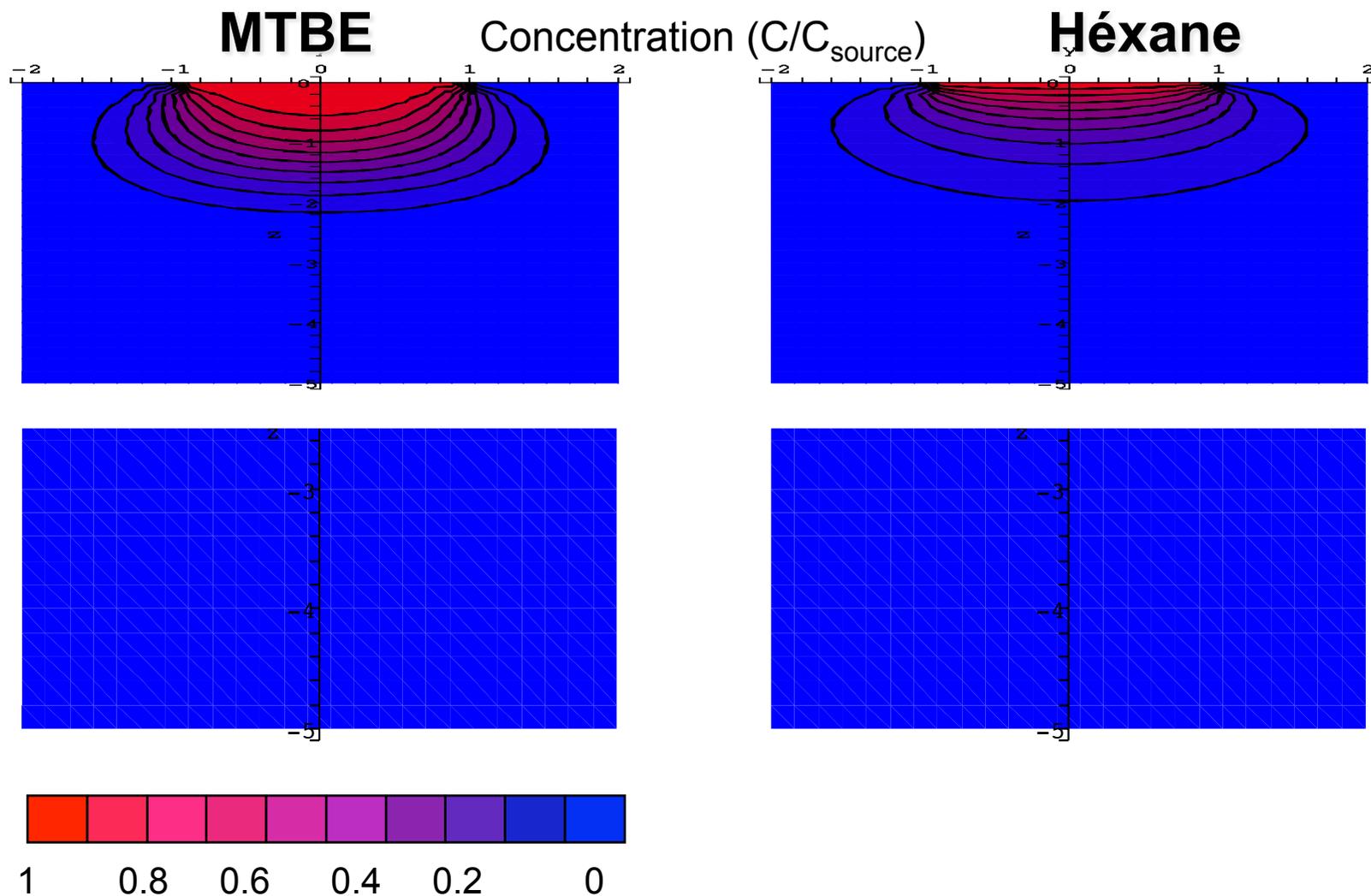


- **Coeff. Henry  $H= 120$**
- **Constituant naturel de  
pétrole**

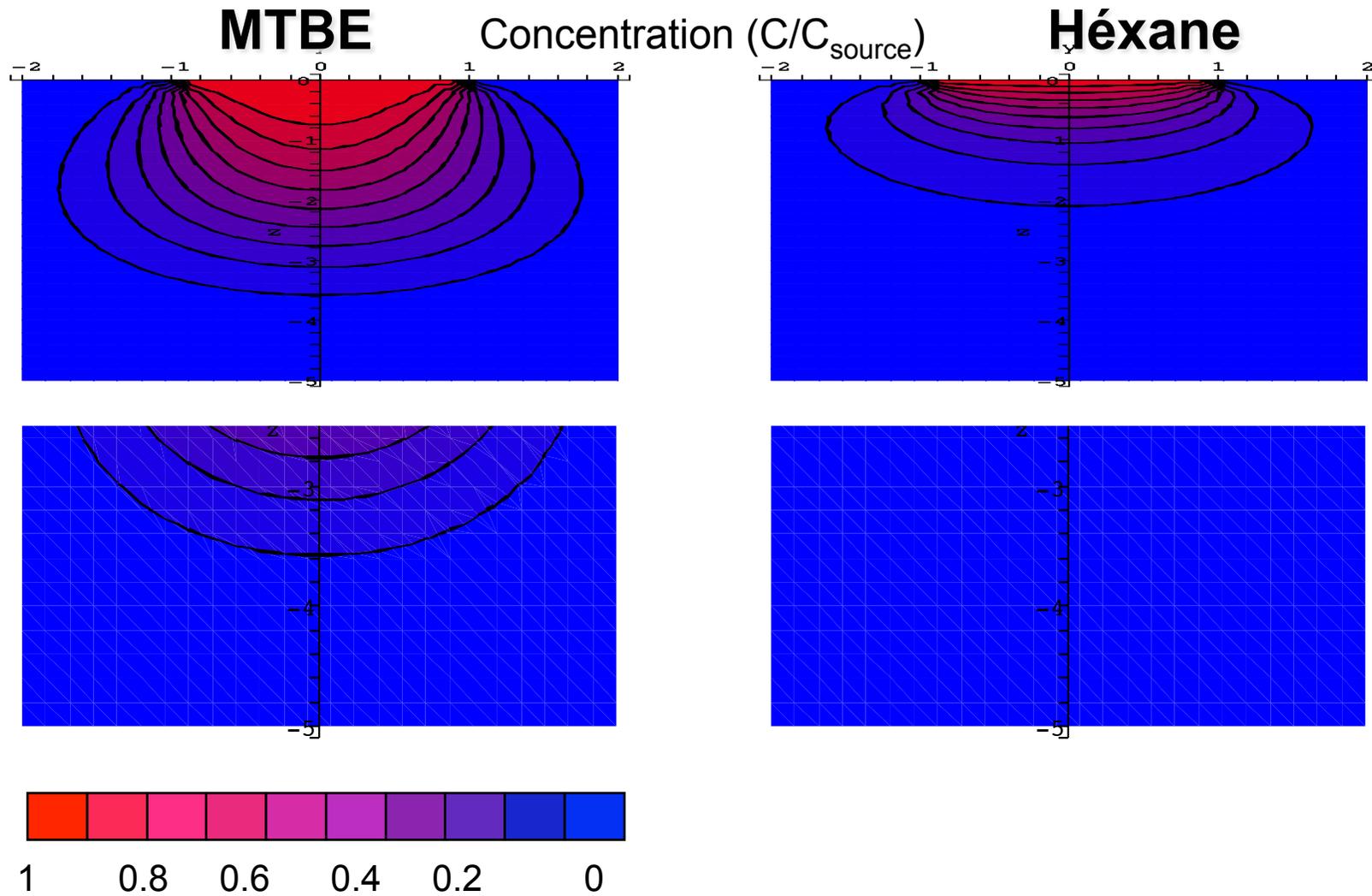
# Après 1 semaine



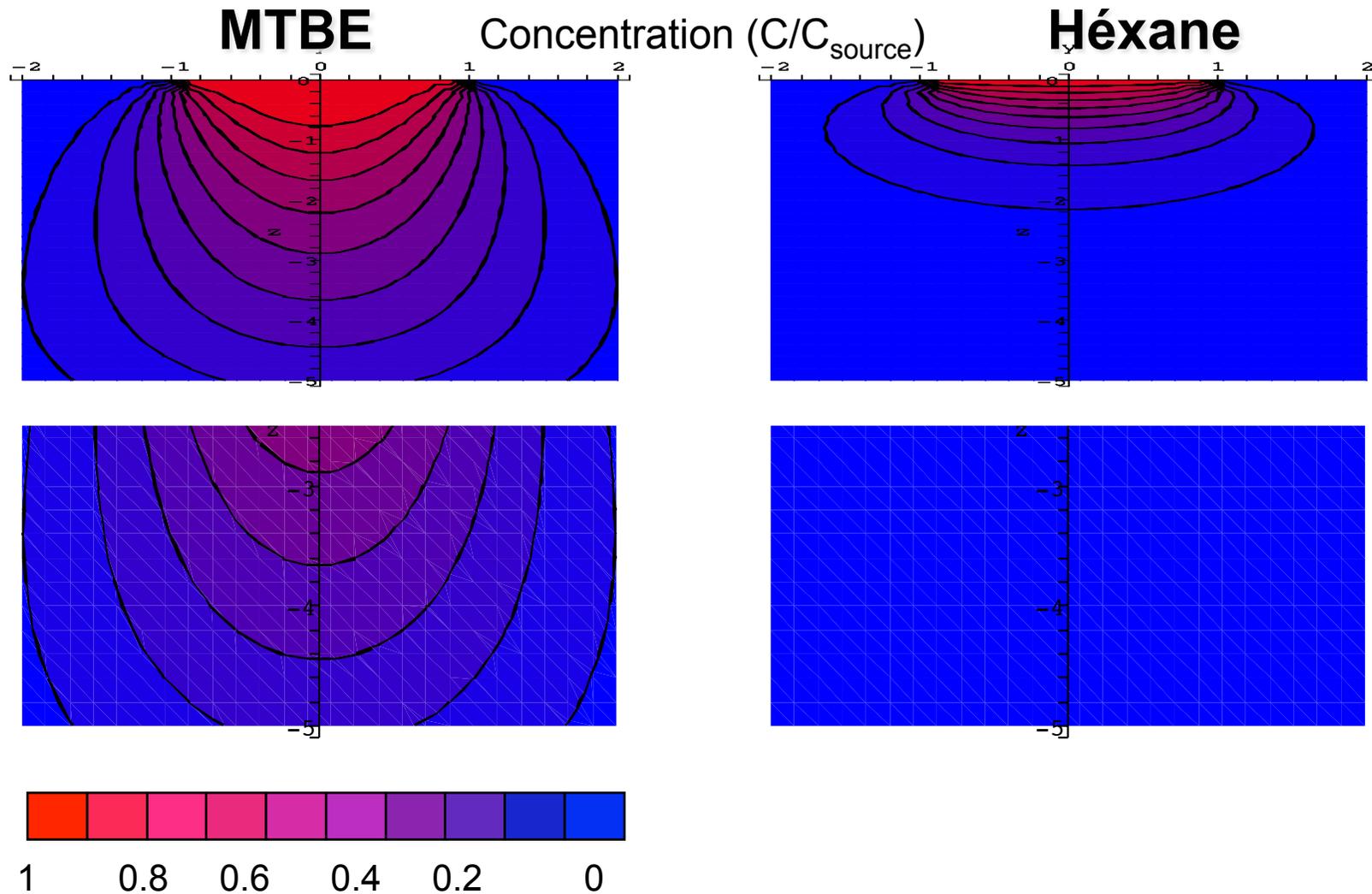
# Après 2 semaines



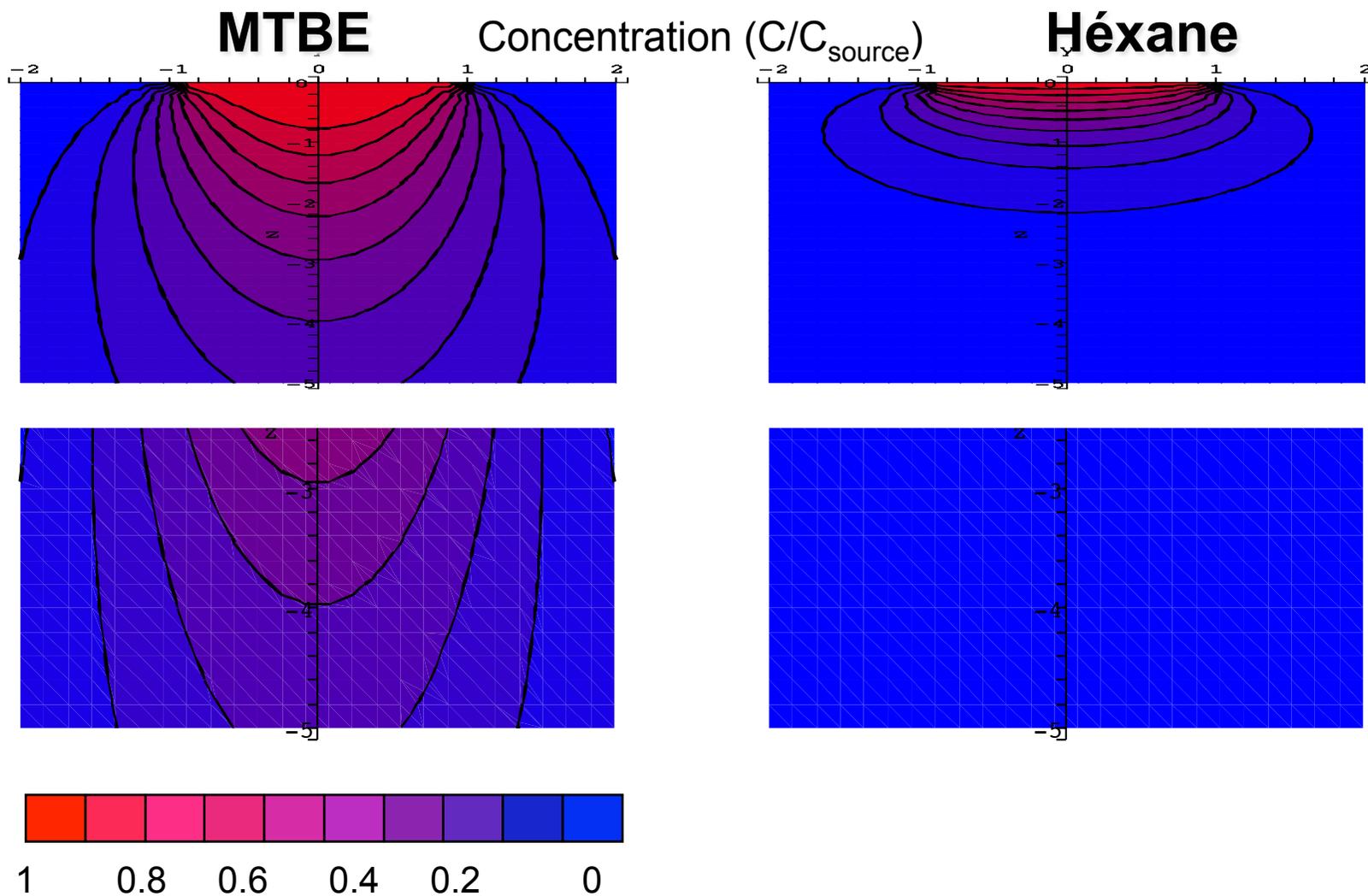
# Après 1 mois



# Après 2 mois



# Après 3 mois



# Conséquences:

---

## SOCIÉTÉ

### Retrait de bouteilles d'eau Source des Oliviers et de sodas Taillefine, Oasis, Grand Jury agrumes et Champion agrumes pour cause de pollution

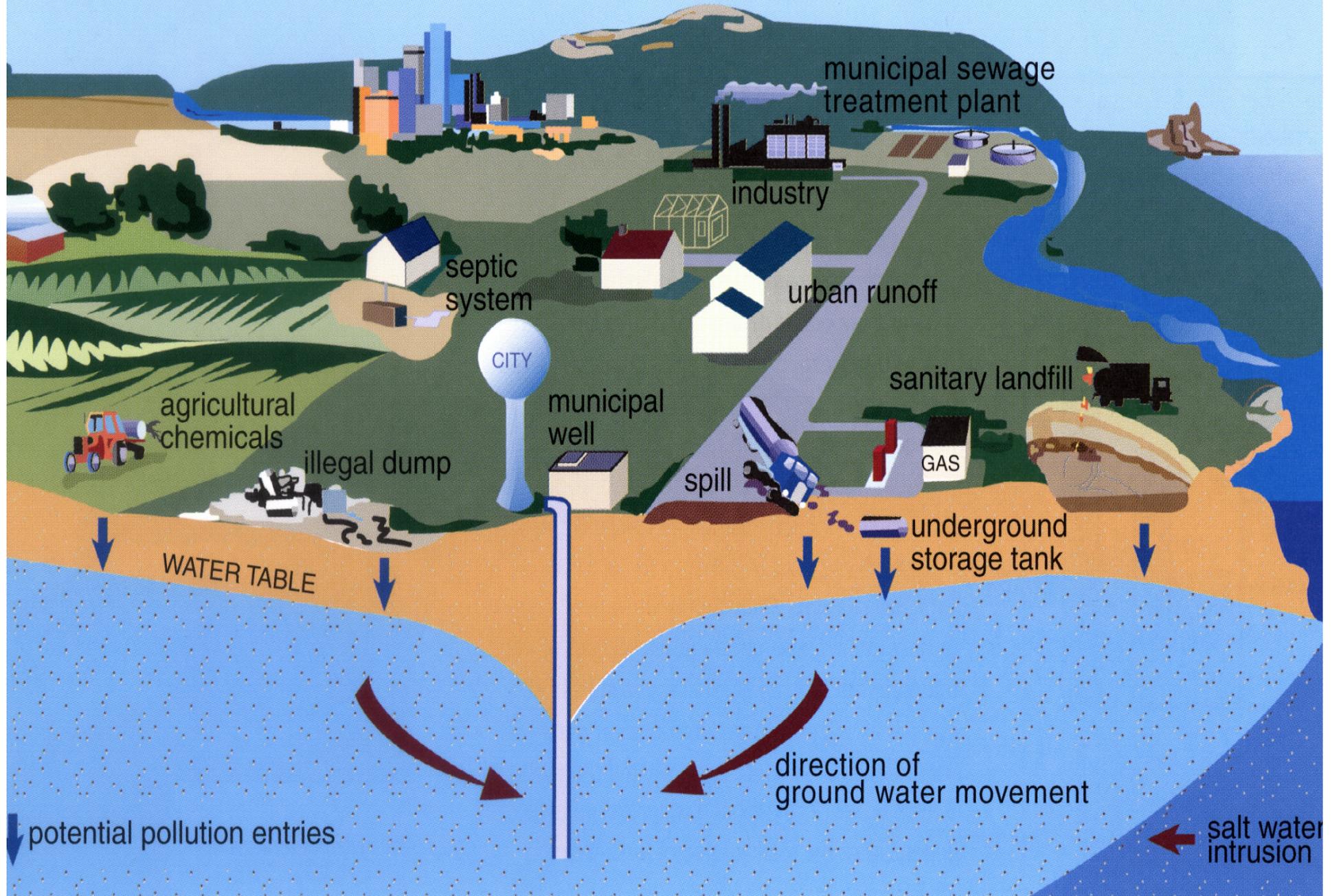
AP | 17.10.2008 | 17:35

**L**a Direction générale de la Santé et la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes annoncent vendredi le retrait du marché des bouteilles d'eau Source des Oliviers et de sodas des marques Taillefine, Oasis, Grand Jury agrumes et Champion agrumes en raison d'une pollution de l'eau source les composant.

Dans un communiqué, la DGS et la DGCCRF précisent que des autocontrôles réalisés sur le site de production de Châteauneuf-de-Gadagne (Vaucluse) "ont montré que l'eau de source utilisée pour produire" des bouteilles "contenait de faibles quantités d'ETBE (éthyl-ter-butyl-éther), un additif habituellement incorporé dans l'essence". L'origine de la pollution est encore "inconnue".



# Contamination des eaux souterraines, selon UNESCO



# Resumé et conclusions

1. Les modèles de transports des polluants dans les sols et les nappes phréatiques incluent 5 processus: advection, diffusion, dispersion, sorption et dégradation.
2. Les modèles numériques tel que PMWIN sont flexibles, gèrent la hétérogénéité mais souffrent d'être lourdes.
3. Les modèles analytiques tel que BIOSCREEN s'appliquent aux cas homogènes et sont simples et rapides.
4. La cinétique de biodégradation est le paramètre le plus incertain
5. En zone non-saturée, les écoulements multiphasiques et la diffusion en phase gaz sont importants

# Définition d'un modèle

*Un modèle est une imitation de la réalité qui souligne les aspects qui sont considéré comme étant importantes, et néglige tout le reste qui n'a pas d'importance.*

*D. Imboden*

## 2 Usages de modèles

1) Calculer l'évolution d'un système à partir de paramètres connues

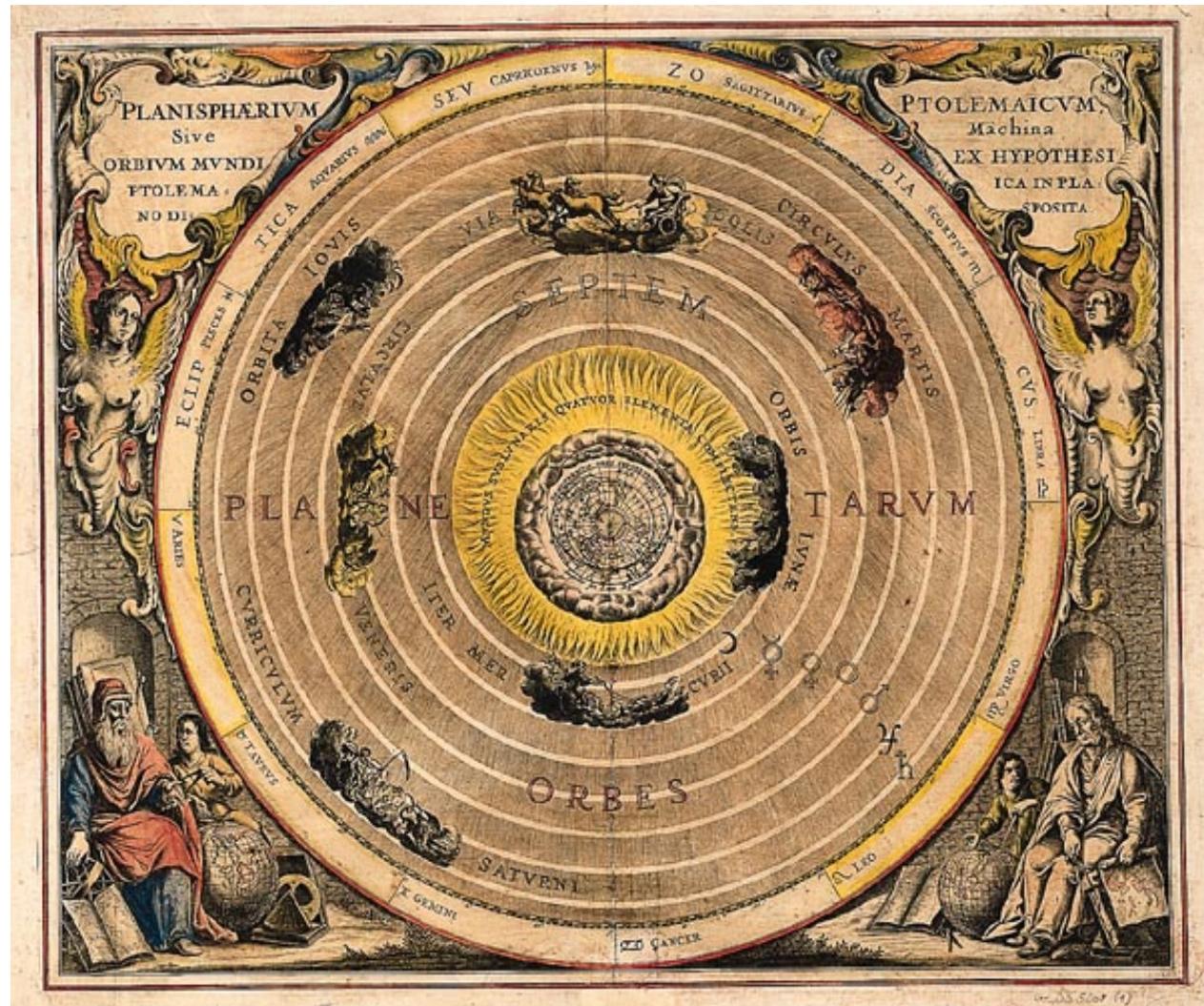
→ = **Prédiction ou prognose**

2) Essayer de comprendre la structure interne d'un système en comparant les conditions externes avec le comportement du système modélisé

→ = **Diagnose**

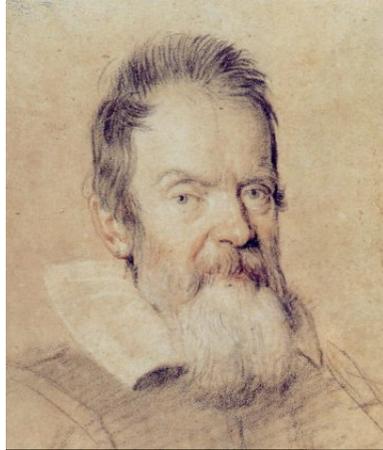
# Exemple d'une diagnose (fausse)

Claude Ptolémée réconcilie le système aristotélicien avec les données astronomiques accumulées depuis cinq siècles.

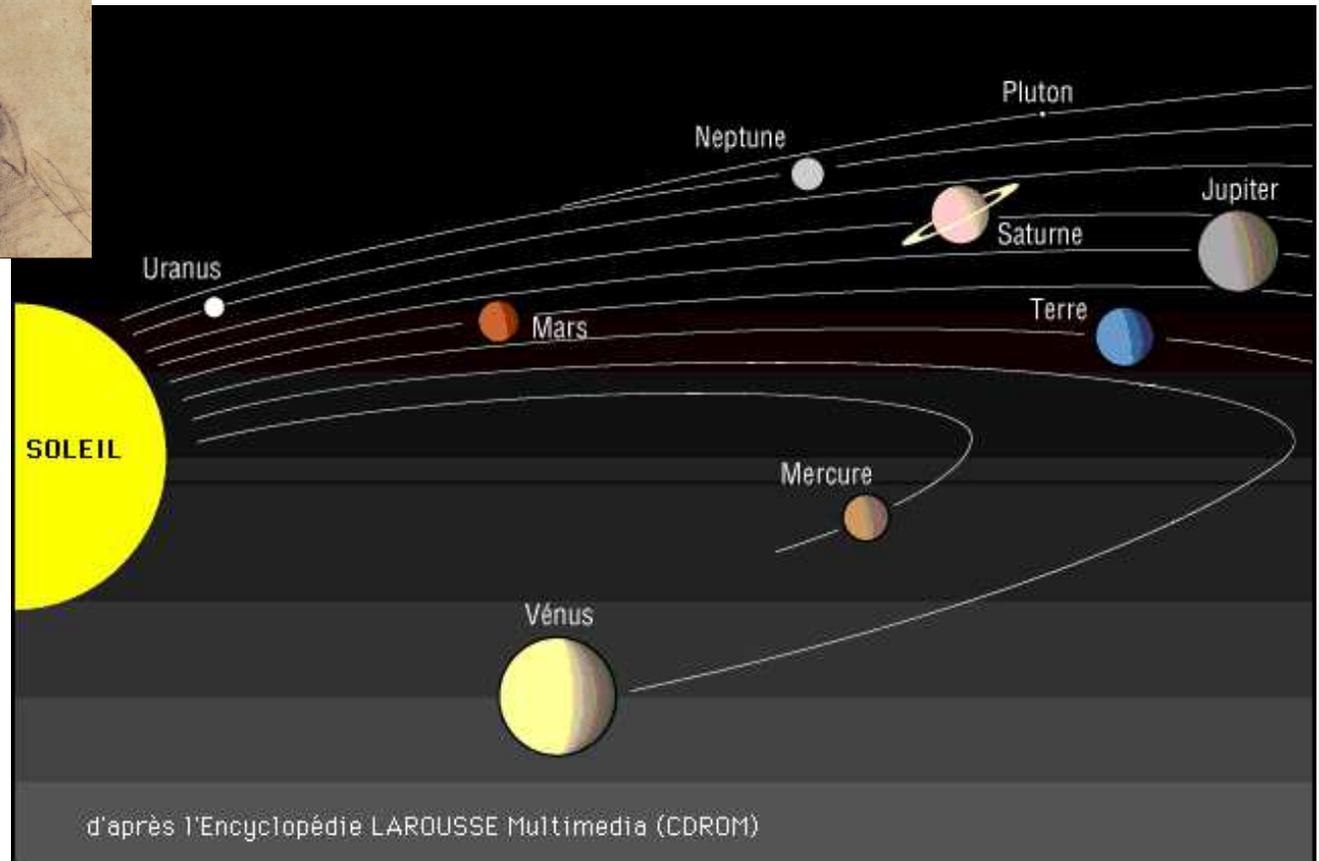


# Les modèles peuvent être dangereux !

Galilée



perd sa vie  
parce qu'il  
introduit un  
nouveau modèle  
correct du  
système  
planétaire



# Merci de votre attention

---

Financement par Action COST 629  
et projet Européen *Groundwater risk  
assessment at contaminated sites*  
*GRACOS*,

Merci à **Jürg Zobrist** (Coordinateur  
Suisse de COST 629) et merci à  
**Peter Kjeldsen, Mette Broholm,  
Mette Christophersen, Ramon  
Aravena** et bcp. d'autres pour les  
travaux du terrain au Danemark.

## Références

**Bouchard, D., P. Höhener, P. Cornaton et D. Hunkeler, 2010.** Analytical modelling of stable isotope fractionation of volatile organic compounds in the unsaturated zone. *J. Contam. Hydrol.*, à venir.

**Atteia, O. et P. Höhener, 2010.** Semi-analytical model predicting transfer of volatile pollutants from groundwater to soil surface. *ES&T*, in press.

**Karapanagioti, H.K., P. Gaganis, V.N. Burganos et P. Höhener, 2004.** Modeling attenuation of a volatile organic mixture in the unsaturated zone and tuning with lysimeter data. *Environmental Modelling and Software* 19, 435-450.