
Chapitre 1

Définitions et Généralités

La pollution des eaux souterraines par des substances organiques et minérales a été mise en évidence sur de nombreux sites. Les comportements de ces substances dans les milieux souterrains sont très complexes à étudier et les modèles numériques sont utilisées pour mieux comprendre leur déplacement, et éventuellement, prédire l'évolution de la pollution (Atteia, 2011).

Un modèle de transport de solutés décrit le mouvement des solutés dissous dans l'eau souterraine. Ces solutés dissous peuvent inclure des ions majeurs (Calcium ou sulfate), des métaux lourds (fer, cuivre, cadmium) et des constituants biologiques organiques miscibles (BTEX, LEPH). Dans le contexte d'évaluation environnementale, "les solutés" sont aussi mentionnés comme polluants ou contaminants (Wels, 2012). Le transport de solutés dans l'eau souterraine est contrôlé par des processus physiques et de transport de masses géochimique (Domenico et Schwartz, 1990). Tous les solutés sont influencés par les mêmes processus physiques de transport, à savoir l'advection et la dispersion. Au contraire, les paramètres de transport géochimique dépendent dans le soluté de l'intérêt aussi bien que des conditions géochimiques dans l'aquifère. Les solutés qui ne sont pas influencés par les processus de transport géochimique sont définis comme "non-réactifs" ou "conservatifs" et peuvent être simulés en utilisant des modèles de transport de soluté conservatif. Ceux qui sont influencés par les processus de transport chimiques sont définis comme "réactifs" et requièrent l'utilisation des modèles de transport de solutés réactifs.

Figure 1 shows some typical cases of subsurface contamination (Bear, 2009) :

- a) The migration of a contaminant that is leached from a landfill; the leachate travels through the vadose and then through the (saturated) aquifer, eventually draining to a river.
- b) An LNAPL (= Light NAPL) leaks from an underground storage tank and migrates through the vadose zone, eventually accumulating on an underlying water table.
- c) Different routes through which a DNAPL (= Dense NAPL) and an LNAPL can contaminate an aquifer.

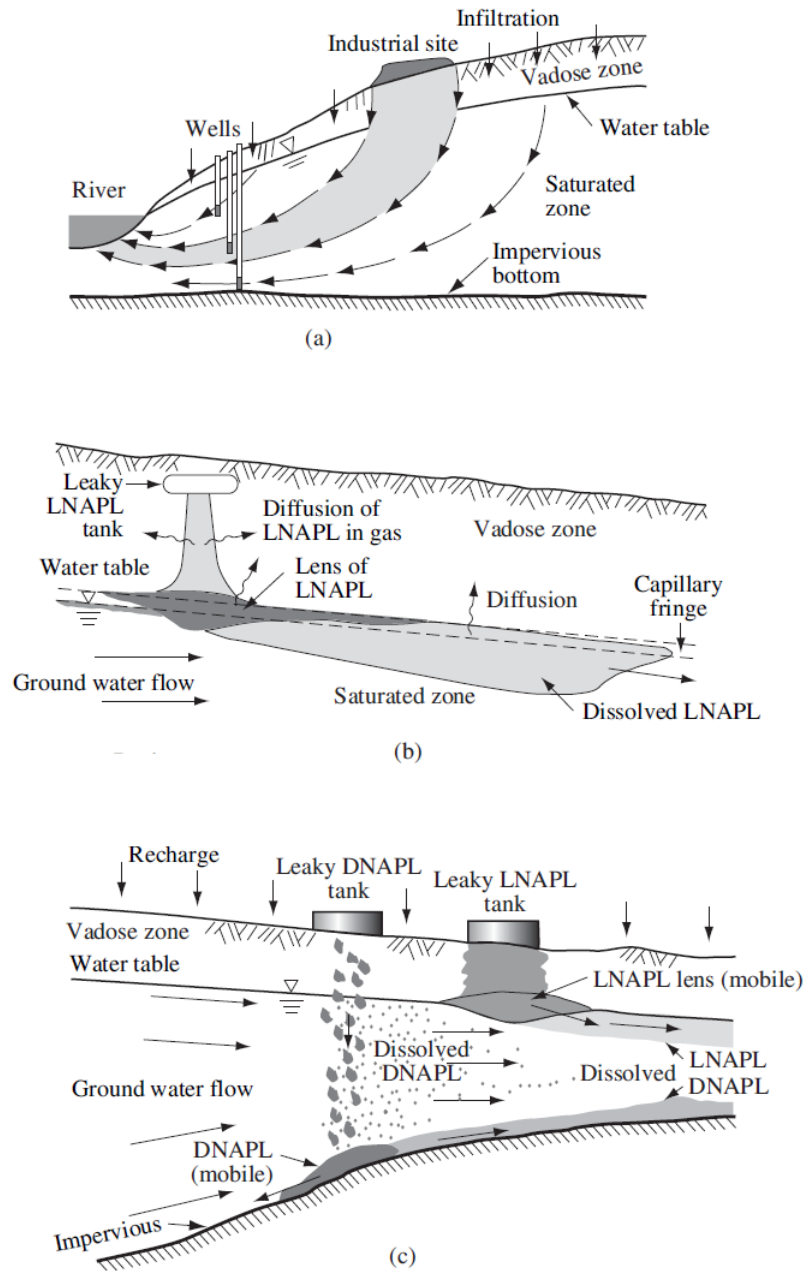


FIGURE 1.1 – Quelques exemples de contamination de subsurface (Bear, 2009)

Chapitre 2

Rappels en hydrogéochimie

2.1 Equilibre ionique et processus réactionnels au sein des eaux naturelles

La circulation d'un fluide à travers la roche poreuse est souvent à l'origine du déséquilibre du système eau-roche. Les transformations qui s'opèrent dans le système sont alors le résultat de la compétition entre les cinétiques des réactions chimiques hétérogènes et la vitesse de déplacement du fluide (Nourtier-Mazauric, 2003). La composition chimique et isotopique des eaux souterraines reflète la composition minéralogique des roches de l'aquifère et peut être utilisée pour localiser les aires de recharge, l'origine des eaux souterraines (météorique, marine, fossile, magmatique et métamorphique) et des différents composés chimiques.

2.1.1 Précipitation

La précipitation d'un minéral est toujours précédée d'une étape de germination, au cours de laquelle se forment des particules élémentaires stables, les nuclei, qui vont donner les premiers cristaux coalescents de minéral par le phénomène du murissement d'Ostwald (Steeff et Van Cappellen, 1990). Durant cette étape, bien que la solution soit saturée par rapport au minéral, ce dernier ne précipite pas. Ce phénomène est contrôlé par un seuil de sursaturation critique Γ_m ($\Gamma_m > 1$) en deçà duquel le minéral ne précipite pas. Quand ce seuil est atteint, on estime qu'il s'est formé suffisamment de germes pour que la précipitation se produise. La condition pour qu'un minéral précipite, lorsqu'il n'est pas encore présent dans le système (ou qu'il n'a pas précipité au pas de temps précédent), est donc que son degré de saturation soit supérieur au seuil de sursaturation critique. Dans le cas contraire, s'il précipitait au pas de temps précédent, il suffit que son degré de saturation soit supérieur à 1. Lorsque le minéral a précipité, puis a cessé de se former pendant un certain temps (qu'il soit resté à l'équilibre avec la solution aqueuse ou que celle-ci se soit trouvée sous-saturée par rapport à ce minéral), il ne peut recommencer à précipiter que si son degré de saturation redevient supérieur au seuil de sursaturation critique.

2.1.2 Degré de saturation

La réaction de dissociation du minéral dans la solution aqueuse est :

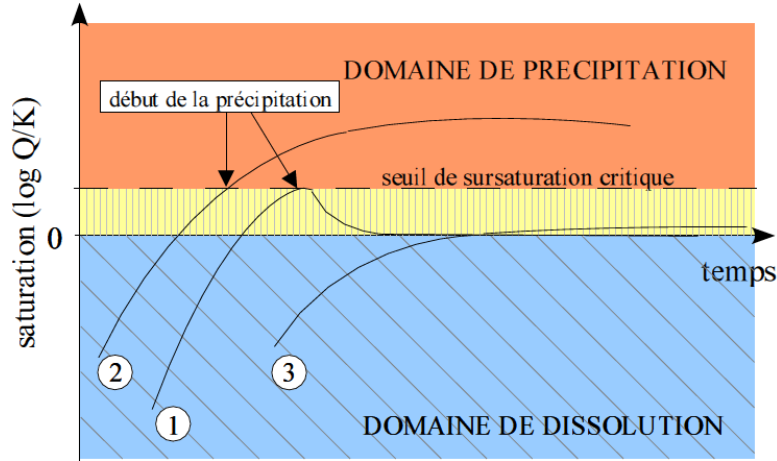


FIGURE 2.1 – Influence du seuil de sursaturation critique (Bildstein et Brosse, 1996) - Cas 1 : Le minéral se dissout progressivement pour atteindre l'état d'équilibre avec la solution aqueuse ($\log Q = K = 0$). Il devient ensuite inactif : son degré de saturation est compris entre 0 et le seuil de sursaturation critique. L'apport d'éléments dissous par d'autres minéraux l'amène dans le domaine de précipitation. Il précipite donc pour rejoindre l'équilibre - Cas 2 : comme dans le premier cas, le minéral précipite mais ne parvient pas à rejoindre l'état d'équilibre avec le fluide, car sa consommation d'éléments dissous est compensée, voire surpassée, par les apports des autres minéraux - Cas 3 : Le minéral atteint le domaine inactif mais les apports des autres minéraux en éléments dissous sont insuffisants pour lui permettre de précipiter. Il reste inactif

$$M_m \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} v_{mk} E_k \quad (2.1)$$

où v_{mk} est le coefficient stoechiométrique de l'espèce de base E_k .

En supposant que le minéral est pur, l'équilibre thermodynamique de la réaction hétérogène se traduit par la loi d'action de masse suivante :

$$\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{v_{mk}} = K_m \quad (2.2)$$

où K_m est la constante d'équilibre thermodynamique du minéral dans la réaction ; Soit Q_m le produit d'activité ionique associé à la réaction :

$$Q_m = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{v_{mk}} \quad (2.3)$$

La loi d'action de masse (1.22) est alors vérifiée lorsque :

$$\frac{Q_m}{K_m} = 1 \quad (2.4)$$

La notion de degré de saturation Ω_m (Michard, 1989) est introduite afin de savoir si la solution aqueuse est saturée, sous-saturée ou sursaturée vis-à-vis du minéral M_m . Il est défini par la relation :

$$\Omega_m = \frac{Q_m}{K_m} \quad (2.5)$$

Lorsque le fluide est à l'équilibre avec le minéral, le degré de saturation du minéral est tel que $\log \Omega_m = 0$.

Le terme de "saturation stoechiométrique", (Thorstenson et Plummer, 1977), renvoie à l'équilibre entre une phase aqueuse et une phase solide à plusieurs constituants "dans des situations où la composition du solide demeure invariante en raison de restrictions cinétiques, même si la phase solide fait partie d'une suite continue de compositions". On définit alors le degré de saturation stoechiométrique $\Omega_{S_s(X_i)}$. Le logarithme décimal du degré de saturation stoechiométrique $\Omega_{S_s(X_i)}$ de la solution solide correspond à l'indice de saturation (saturation index) SI_s (Bourcier, 1985), qui s'écrit alors :

$$SI_s = \log \Omega_{S_s(X_i)} = \sum_{i=1}^{N_{ps}} X_i \log \frac{Q_i}{K_i A_i} \quad (2.6)$$

Avec

Q_i est le produit ionique d'activité du pôle P_i ;

K_i est la constante d'équilibre, appelée également le produit de solubilité de la réaction ;

A_i est l'activité du pôle P_i dans la solution solide.

Lorsque le degré de saturation stoechiométrique de la phase aqueuse est inférieur à 1 ($\Omega_{S_s(X_i)} < 1$), ou encore lorsque son indice de saturation stoechiométrique est négatif ($SI_s < 0$), la solution solide M_s peut se dissoudre de façon stoechiométrique (ou congruente), c'est-à-dire avec une composition constante. Il faut souligner que le degré de saturation stoechiométrique, défini pour une solution solide de composition donnée, permet de déterminer si la solution solide de composition X_i a tendance à se dissoudre ou à précipiter, mais non de connaître l'état de saturation de la solution solide lorsque sa composition varie.

2.1.3 Dissolution

Lorsque le degré de saturation est inférieur à l'unité, i.e. lorsque :

$$\frac{Q_m}{K_m} < 1 \quad (2.7)$$

Le minéral se dissout et sa vitesse de réaction, exprimée en mol/l(solution)/an ou en mol/kg(solution)/an, est donnée par la loi cinétique de dissolution suivante (Mad  et al., 1994) :

$$v_{dm} = -k_{dm} s_m^r \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad (2.8)$$

avec

k_{dm} le coefficient cinétique de dissolution (mol/m²/an) ;

s_m^r la surface réactive (m²/l(solution) ou m²/kg(solution)) ;

Q_m le produit d'activité ionique de la réaction hétérogène entre le minéral et la solution aqueuse ;

K_m la constante d'équilibre de cette même réaction.

<i>Nom</i>	<i>formule chimique (pure)*</i>	<i>système cristallin*</i>	<i>- log K**</i>	<i>éléments qui peuvent se substituer au ion principal ***</i>
Calcite	CaCO ₃	rhomboédrique	8.48	Mn, Fe, Mg
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	"	17.09	Fe, Mn, Co, Zn, Pb
Magnésite	MgCO ₃	"	8.03	Fe, Ca, Mn
Rhodochrosite	MnCO ₃	"	11.43	Fe, Ca, Mg, Zn
Sidérite	FeCO ₃	"	10.89	Mn, Mg, Ca
Ankérite	Ca(Mg, Fe ⁺² , Mn)(CO ₃) ₂	"		
Aragonite	CaCO ₃	orthorhombique	8.34	Sr, Pb, Zn
Strontianite	SrCO ₃	"	9.27	Ca
Withérite	BaCO ₃	"	8.56	Sr, Ca

Tableau 2.2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des minéraux carbonatés les plus communs (- log K = solubilité à 25°C). Références: *DEER et al., 1985; **NORDSTROM et al., 1990; ***SIEGEL, 1967.

FIGURE 2.2 – Caractéristiques chimiques et minéralogiques des principaux minéraux carbonatés

2.1.4 Échanges cationiques

Les interactions eau-roche se traduisent par une fixation de cations à la surface (ou même à l'intérieur) de ces substances, mais aussi échange de ces cations fixés contre des cations de l'eau. Le phénomène est ainsi appelé échange cationique. La capacité d'échange d'ions varie d'une espèce à l'autre. Ainsi, les substances naturelles, susceptibles d'adsorber et d'échanger sont les minéraux argileux, les minéraux zéolithiques, l'hydroxyde ferrique et les substances organiques. Les mêmes phénomènes peuvent se produire pour les anions, si les conditions physiques de l'adsorbant le permettent.

Les minéraux argileux sont les échangeurs d'ions les plus fréquents dans les sédiments tels que la kaolinite, montmorillonite, illite, chlorite et vermiculite. Au contact de l'eau, ils échangent sodium et potassium contre les éléments alcalino-terreux. L'échange d'ions est donc susceptible de modifier de manière importante les rapports de cations dans les eaux, en particulier les plus importants qui sont : K/Na, Na/Ca, Na/Mg, Mg/Ca caractéristiques de ce phénomène. Le rapport de déséquilibre chlore-alcalin assimilé à l'indice d'échange de base permet d'apprécier ce processus selon la formule (Schoeller, 1956) :

$$i.e.b. = \frac{[Cl^-] - ([Na^+] + [K^+])}{[Cl^-]} \quad (2.9)$$

La libération d'ions alcalins conduit à un indice d'échange de bases négatif. Ainsi, appliquée sur les eaux de la nappe de la Soummam, le calcul de l'i.e.b. montre des valeurs généralement positives. Cela indique, que la majorité des eaux souterraines ne subissent peu ou pas de phénomènes d'échange de cations au cours de leur trajet au contact de la matrice rocheuse. On peut expliquer le faible taux d'échanges par (Kessasra, 2015) :

- un équilibre entre la solution aqueuse et l'échangeur (argileux s'il existe) ;
- une étendue restreinte de la matrice argileuse dans le remplissage alluvionnaire de la nappe ;
- un taux de renouvellement de la solution assez faible donc l'échange est estompé ;
- une saturation en calcium et magnésium, l'échangeur ne remplit plus son rôle.

2.1.5 Adsorption/désorption

Pour la plupart des molécules, la rétention des polluants dans une phase solide est la résultante de l'adsorption (fixation physique, chimique ou électrostatique de la molécule sur un support solide), de l'absorption (pénétration plus ou moins uniforme dans la phase solide) et de la précipitation (formation d'une phase cristalline à la surface des particules du sol) (Gourdon, 1997). Le polluant a tendance à se fixer sur le solide pour minimiser la tension superficielle de ce dernier et donc son énergie de surface. Le solide ne peut donc être considéré comme inerte (Dassargues, 1995). L'adsorption a une influence prépondérante sur le devenir des polluants, sur leur mobilité et leur biodisponibilité dans les sols (Alexander, 1994). Il s'agit de l'un des facteurs qui détermine la répartition des polluants dans les trois phases du milieu (solide, liquide et gazeuse). L'adsorption dépend du sol et de ses propriétés, de la nature du polluant, et des conditions physico-chimiques (pH et humidité). L'adsorption est en équilibre dynamique avec la désorption. Ainsi, les molécules sont continuellement transférées entre les phases liquide et solide (Gourdon, 1997). La capacité d'adsorption de certains minéraux ou colloïdes est due à l'existence de charges électriques non-neutralisées à la surface et/ou l'intérieur de ces minéraux. Des ions de charges opposées viennent s'y fixer, créant une double couche électrique (De Marsily), ce sont surtout les argiles : vermiculite, montmorillonite (De Marsily, 2004). Le plus souvent on essaie de linéariser la relation d'équilibre pour l'approximer par une équation du type (Dassargues, 1995) :

$$\bar{C} = K_d \rho C \quad (2.10)$$

avec K_d est le coefficient de partitionnement (m^3/kg) ;
 \bar{C} est la concentration massique de polluant fixé sur le solide.

Dans l'EVR, la quantité de polluant passant du fluide vers le solide par unité de masse de solide s'exprime par :

$$\rho_b R_f \quad (2.11)$$

où R_f est le taux de transfert de polluant passant du fluide vers le solide par unité de masse (kg de polluant/s. kg de solide).

ρ_b est la masse volumique apparente de l'ensemble du milieu poreux sec, on a :

$$\rho_b = \rho_s(1 - n) \quad (2.12)$$

où ρ_s est la masse volumique du solide.

2.2 Mécanismes du transport de masse

Lorsqu'une quantité de matière est rejetée dans l'aquifère, il se forme un nuage qui est soumis aux effets des processus hydrodynamiques, qui sont la convection, la diffusion et la dispersion cinématique. Sous lesquelles est influencée la propagation d'éléments dissous dans une nappe. Ajoutons à cela, les échanges avec la phase solide et la phase eau immobile, et la dégradation ou la biodégradation. Nous étudierons ici que les caractéristiques des écoulements de fluides miscibles dans un milieu poreux.

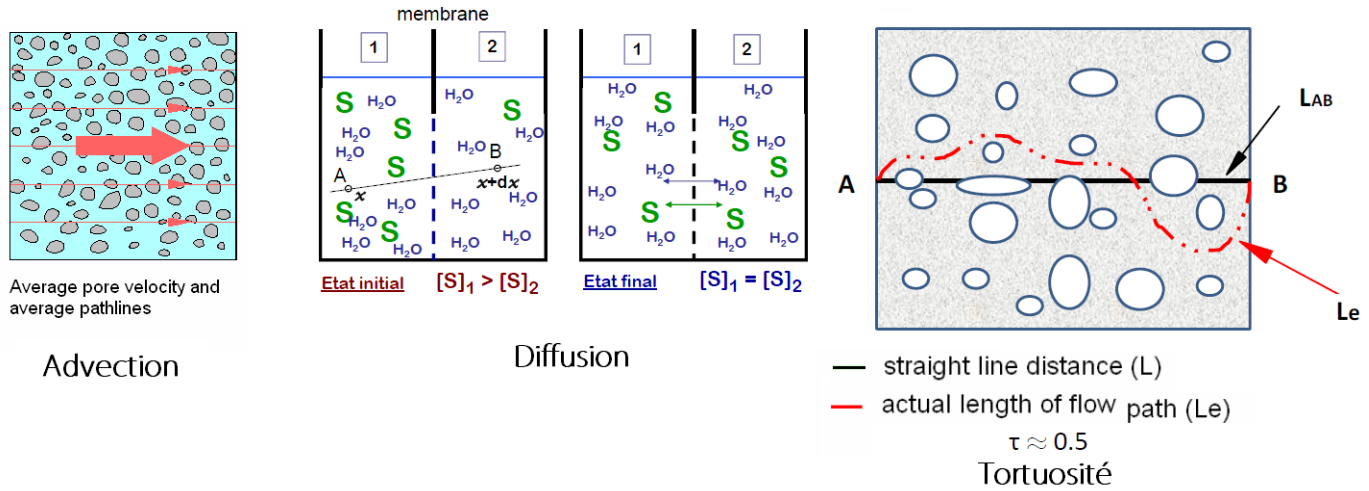


FIGURE 2.3 – Representation des mécanismes d'advection, diffusion moléculaire et tortuosité (Rausch, 2009, Molson, 2014)

Plusieurs mécanismes entrent en jeu, mais la description du transfert des solutés dans les sols est généralement basée sur le modèle convectif-dispersif (Gaudet, 1978 ; Mermoud, 1982). Le premier est la diffusion moléculaire qui intervient dans tous les fluides en régime laminaire ou turbulent. A cause des différences de concentration au sein du fluide, les particules se rendent des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Le deuxième mécanisme est la diffusion turbulente qui facilite le phénomène de diffusion moléculaire. Enfin, le troisième mécanisme est la convection différentielle qui éloigne une partie de la tache par rapport à l'autre grâce à la non uniformité du champ de vitesse dans la section. L'ensemble de ces phénomènes est pris en compte dans l'équation de convection-diffusion sur la concentration (Buil, 1999)

Les processus physico-chimique contribuent également à modifier les concentrations d'un polluant. Pendant son transfert, le polluant est susceptible de réagir chimiquement avec l'eau ou avec un autre polluant présent dans l'eau ou même subir une dégradation physique. L'équation de concentration doit inclure un terme source de disparition cinétique, représentatif de la destruction de l'espèce polluante (Buil, 1999).

2.2.1 Convection (Advection)

La convection est l'entraînement des éléments en solution dans le mouvement du fluide qui se déplace. C'est un déplacement causé par le flux d'eau (Flux advectif = J_A), du aux gradients de la charge hydraulique dans un milieu perméable (Molson, 2014). On doit séparer la fraction du fluide liée au solide par des forces d'attraction moléculaire et celle libre de circuler sous l'action des gradients de charge hydraulique (De Marsily, 2004). Considérons un volume élémentaire de milieu poreux D, de frontière extérieure Σ , le premier membre de l'équation de conservation, ou flux massique entrant dans D, s'écrit :

$$\int_{\Sigma} C \vec{U} \cdot \vec{n} d\sigma \quad (2.13)$$

C est la concentration volumique du fluide en élément considéré, U est la vitesse de

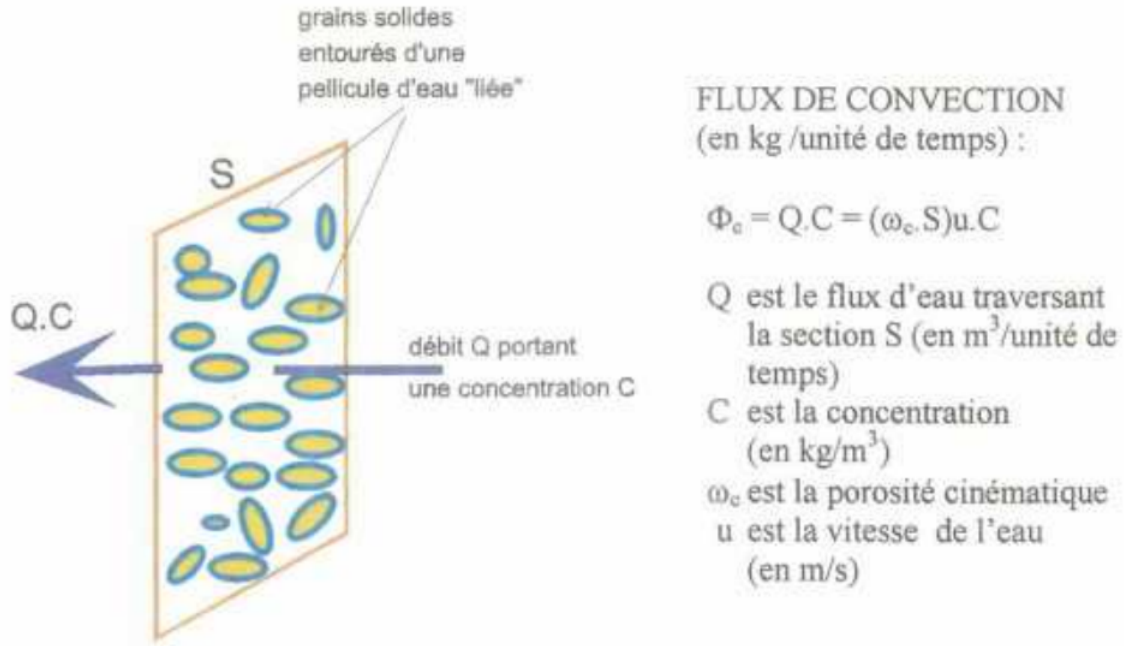


FIGURE 2.4 – Flux de masse par convection au travers d'une section S de milieu poreux (BRGM, 2001)

Darcy et \vec{n} étant la normale sur Σ orientée vers l'extérieur de D . La masse de l'élément transporté dans le domaine D s'obtient :

$$\int_D w_c C.dv \quad (2.14)$$

w_c est la porsoité cinématique où la fraction du fluide libre.

En égalant les deux membres, il vient :

$$\int_{\Sigma} C \vec{U} \cdot \vec{n} d\sigma = \int_D w_c \frac{\partial C}{\partial t} dv \quad (2.15)$$

En transformant l'intégrale de surface en intégrale de volume par la formule d'Ostrogradsky, on obtient :

$$- \int_D \text{div}(C \vec{U}) dv = \int_D w_c \frac{\partial C}{\partial t} dv \quad (2.16)$$

En surpprimant les signes intégrales, :

$$- \text{div}(C \vec{U}) = w_c \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.17)$$

2.2.2 Diffusion moléculaire

A l'échelle microscopique, les molécules ne suivent pas la trajectoire de l'eau puisqu'elles sont soumises à un déplacement aléatoire, le mouvement brownien lié à l'agitation moléculaire (Atteia, 2011). C'est un phénomène physique (souvent négligeable) lié à l'agitation moléculaire : dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules

dans toutes les directions de l'espace. Si la concentration du fluide est homogène dans l'espace, deux points voisins envoient autant de particules l'une vers l'autre et l'agitation moléculaire ne modifie pas la concentration de la solution. Cependant, si la concentration de la solution n'est pas homogène dans l'espace (gradient de concentration), le point ayant la concentration la plus élevée enverra plus de particules dans toutes les directions que le point ayant une concentration faible. Fick a établi que le flux massique de particules est, dans un fluide au repos, proportionnel au gradient de concentration (De Marsily, 2004) :

$$\vec{\phi} = -d_0 \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (2.18)$$

le coefficient de proportionnalité d_0 appelé coefficient de diffusion moléculaire, est isotrope et s'exprime par :

$$d_0 = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\mu r} \quad (2.19)$$

R est la constante des gaz parfaits = 8.32 unités MKS (Si) ;
 N est le nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$;
 T est la température absolue (degré Kelvin) .
 μ est la viscosité du fluide ;
 r est le rayon moyen des agrégats moléculaires.

Si le transport d'éléments dans un fluide au repos est seulement du à la diffusion de Fick, on établit, par le principe de conservation de la masse, la loi de mouvement :

$$\int_{\Sigma} \vec{\phi} \cdot \vec{n} d\sigma = - \int_D \text{div}(\vec{\phi}) d\nu = \int_D \frac{\partial}{\partial t} C d\nu \quad (2.20)$$

Soit en remplaçant ϕ par sa valeur et en supprimant les intégrales pour obtenir la loi de Fick :

$$\text{div}(d_0 \overrightarrow{\text{grad}C}) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.21)$$

En milieu poreux, la diffusion moléculaire se poursuit dans l'ensemble du fluide, sauf la fraction solide qui arrête le mouvement brownien des particules. Un coefficient de diffusion résulte pour un fluide immobile dans un milieu poreux. On admet que le rapport d/d_0 appelé tortuosité du milieu vaut :

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{Fw} \quad (2.22)$$

avec F est un facteur de formation et w est la porosité totale. La tortuosité est de 0.1 pour les argiles, 0.7 pour les sables et 0.01 pour la benthonite.

Pour un fluide qui circule en milieu poreux, on combine les phénomènes de convection et de diffusion en établissant de nouveau la conservation de la masse de l'élément transporté dans un volume D , en sommant les deux flux de matière au lier membre :

$$\int_{\Sigma} \vec{\phi} \cdot \vec{n} d\sigma + \int_{\Sigma} C \vec{U} \cdot \vec{n} d\sigma = - \int_D \text{div}(w \vec{\phi} + C \vec{U}) d\nu \quad (2.23)$$

La porosité totale intervient l'intégrale du flux diffusif ϕ sur Σ est nulle sur le solide de proportion $(1 - w)$ alors que la vitesse de Darcy est définie comme si la surface totale

Σ était offerte à l'écoulement.

2ème membre :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_D w_c C d\nu + \frac{\partial}{\partial t} \int_D (w - w_c) C' d\nu \quad (2.24)$$

Avec deux porosités prises en compte : la porosité cinématique (w_c) correspondant à la fraction mobile du fluide de concentration C et la porosité correspondant à la fraction immobile ($w - w_c$) de concentration C' avec w la porosité totale.

- Dans le cas d'une convection pure, cette équation s'écrit :

$$\text{div}(w \overrightarrow{dgrad} C - C \overrightarrow{U}) = w_c \frac{\partial C}{\partial t} + (w - w_c) \frac{\partial C'}{\partial t} \quad (2.25)$$

2.2.3 Dispersion

A l'inverse, la **dispersion** étire le nuage dans toutes les directions de l'espace et va dans le sens d'une uniformisation de la concentration. Il s'agit d'un transport causé par les gradients de concentration (Flux dispersif = J_D) (Molson, 2014). La dispersion est liée à l'hétérogénéité du milieu poreux à petite et grande échelles, elles est à l'origine de l'étalement d'un panache de pollution et contribue à diluer les concentrations (BRGM, 2001). A l'échelle du grain, le chemin suivi par l'eau est tortueux car l'eau passe autour des grains, c'est un étalement des particules au sens latéral perpendiculairement à l'écoulement. Dans le sens longitudinal, les particules circuleront à des vitesses différentes suivant l'axe du panache. A l'intérieur du pore, la vitesse de l'eau n'est pas uniforme en raison des frottements les vitesses le long des grains seront plus faibles qu'au milieu du pore (Atteia, 2011). Il existe donc un flux de dispersion qui est proportionnel au gradient de la concentration (Loi de Fick). Un coefficient de dispersion longitudinal suivant le sens de l'écoulement et un coefficient de dispersion transversal. Tout deux sont proportionnels à la vitesse effective de l'eau (BRGM, 2001). Le coefficient de proportionnalité α appelé dispersivité (Atteia, 2011) :

$$D_L = \alpha_L \nu \quad (2.26)$$

$$D_T = \alpha_T \nu \quad (2.27)$$

ν est la vitesse de pore.

La dispersion cinématique est le résultat de l'existence d'un champ de vitesse réel fort complexe. Le transfert d'un polluant se décompose en terme convectif représentant le déplacement moyen et un terme dispersif intégrant les effets des hétérogénéités. La loi de transfert par dispersion représentant ces phénomènes de mélange analogue à la loi de Fick s'écrit :

$$\overrightarrow{\phi} = -\overrightarrow{D grad} C \quad (2.28)$$

avec \overrightarrow{D} un coefficient de dispersion, qui est un tenseur 3D de dispersion, s'exprime dans les directions principales d'anisotropie comme suit :

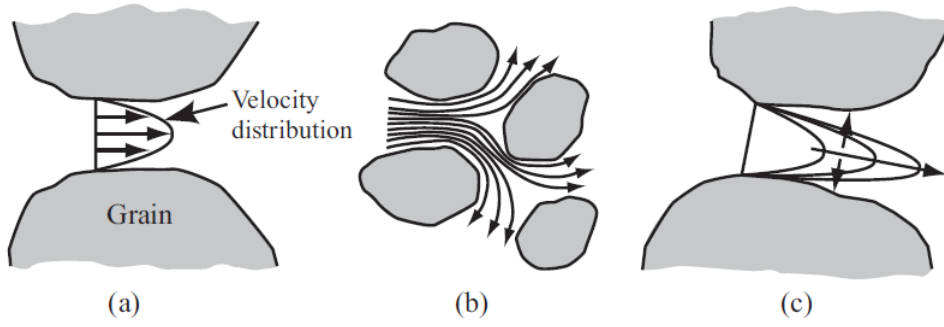


FIGURE 2.5 – Dispersion due to mechanical spreading (a,b), and molecular diffusion (c)(Bear, 2009)

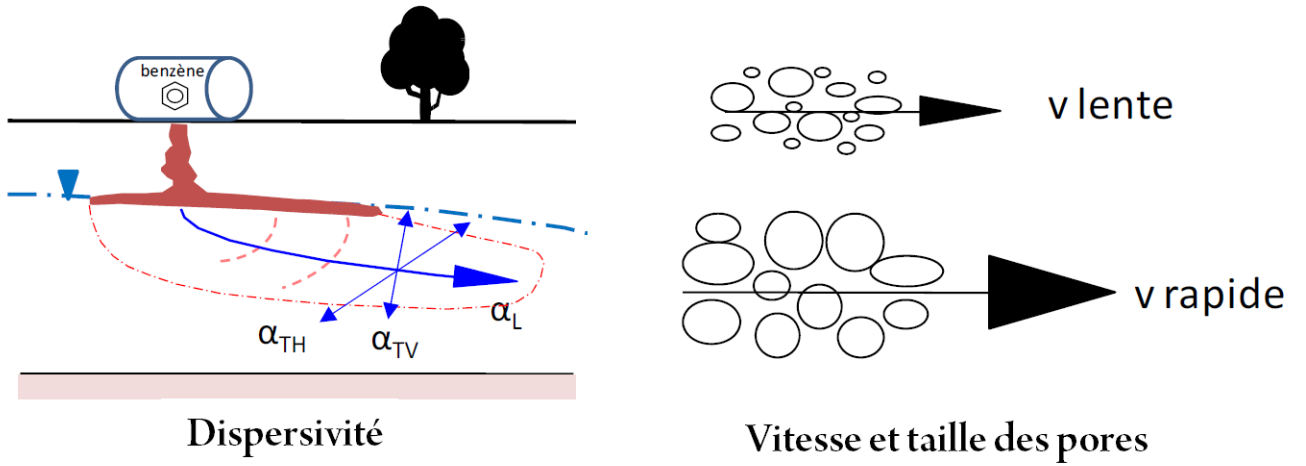


FIGURE 2.6 – Dispersivité longitudinale et transversale (Molson, 2014)

$$D = \begin{vmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{vmatrix}$$

En modèle 3D : il existe 3 composantes de α (Molson, 2014) :

- α_L qui est la dispersivité Longitudinale ;
- α_{TH} qui est la dispersivité Transversale Horizontale ;
- α_{TV} qui est la dispersivité Transversale Verticale.

$$D_{xx} = \frac{\alpha_L \nu_x^2 + \alpha_{TH} \nu_y^2 + \alpha_{TV} \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (2.29)$$

$$D_{yy} = \frac{\alpha_{TH} \nu_x^2 + \alpha_L \nu_y^2 + \alpha_{TV} \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (2.30)$$

$$D_{zz} = \frac{\alpha_{TV} \nu_x^2 + \alpha_{TV} \nu_y^2 + \alpha_L \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (2.31)$$

$$D_{xy} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TH})\nu_x\nu_y}{|\nu|} \quad (2.32)$$

$$D_{xz} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TV})\nu_x\nu_z}{|\nu|} \quad (2.33)$$

$$D_{yz} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TV})\nu_y\nu_z}{|\nu|} \quad (2.34)$$

$$D_{yx} = D_{xy}; D_{zx} = D_{xz}; D_{zy} = D_{yz}$$

$$|\nu| = \sqrt{\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2} \quad (2.35)$$

Simplifications souvent utilisées : $\alpha_{TH} = \alpha_L$ ou : $\alpha_{TH} = \alpha_L/10$ et $\alpha_{TV} = \alpha_L/100$.

L'équation de transfert prenant en compte la dispersion cinématique s'écrit (De Marsily, 2004) :

$$\text{div}(\overrightarrow{DgradC} - C\overrightarrow{U}) = w_c \frac{\partial C}{\partial t} + (w - w_c) \frac{\partial C'}{\partial t} \quad (2.36)$$

2.2.4 Dégradation et biodégradation

La dégradation peut être un processus significatif dans la diminution de la masse de polluant des composés organiques, auquel cas, le processus est appelé dégradation. Parmi les processus de dégradation des polluants dans l'eau, on citera la désintégration radioactive, la dégradation chimique, un déséquilibre chimique partiel (Dassargues, 1995). Un autre processus est la biodégradation, plus compliqué, son taux réel varie selon une gamme de facteurs incluant : le type de polluant, le type de microbe, la redox, la température et la composition chimique de l'eau souterraine. Ce processus est représenté mathématiquement comme une réaction de premier ordre (décroissance exponentielle), ou par un taux limitant la réaction. La dégradation exponentielle implique que le taux de diminution dans la concentration de la substance est proportionnel à la quantité de la substance et peut être caractérisé par une demi-vie, il est assumé être une réaction de premier ordre (NGCLC, 2001).

Ce comportement est généralement observé dans la biodégradation (puisque l'activité d'une population microbienne est proportionnelle à la disponibilité de sa nourriture), la décroissance radioactive et dans d'autres processus non-biologiques où le polluant est présent dans des quantités infimes quant à d'autres réactifs. L'utilisation de la dégradation dans un modèle de transport de soluté exigera un examen approfondi des propriétés du CoC et les conditions géochimiques spécifiques du site potentiellement favorisant la dégradation. L'utilisation de la dégradation et la sélection d'un modèle de dégradation particulier pour le modèle de transport de soluté devrait être justifiée et basée sur le contrôle spécifique du site.

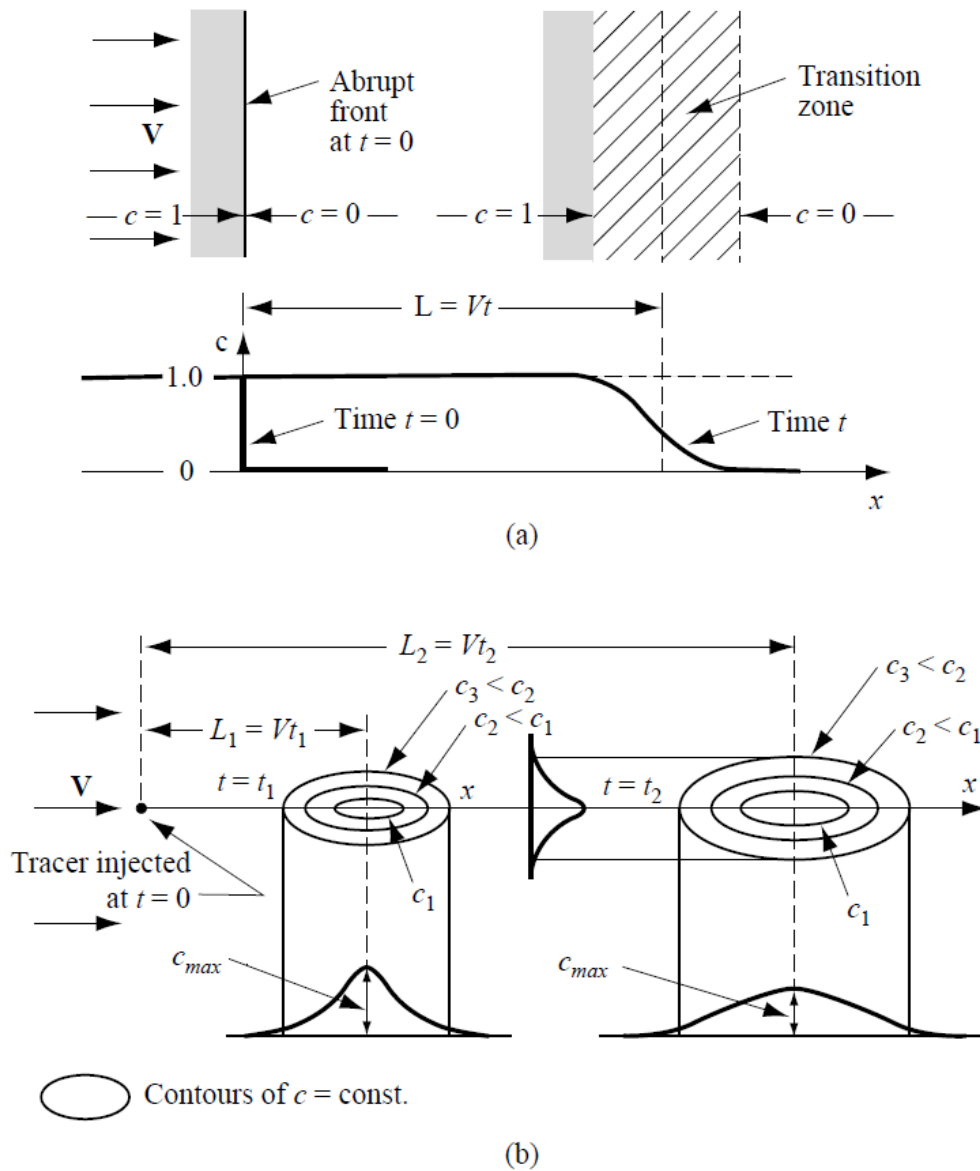


FIGURE 2.7 – Longitudinal and transversal spreading of a solute. (a) Longitudinal spreading of an initially sharp front, (b) Spreading of a solute slug injected at a point (Bear, 2009)

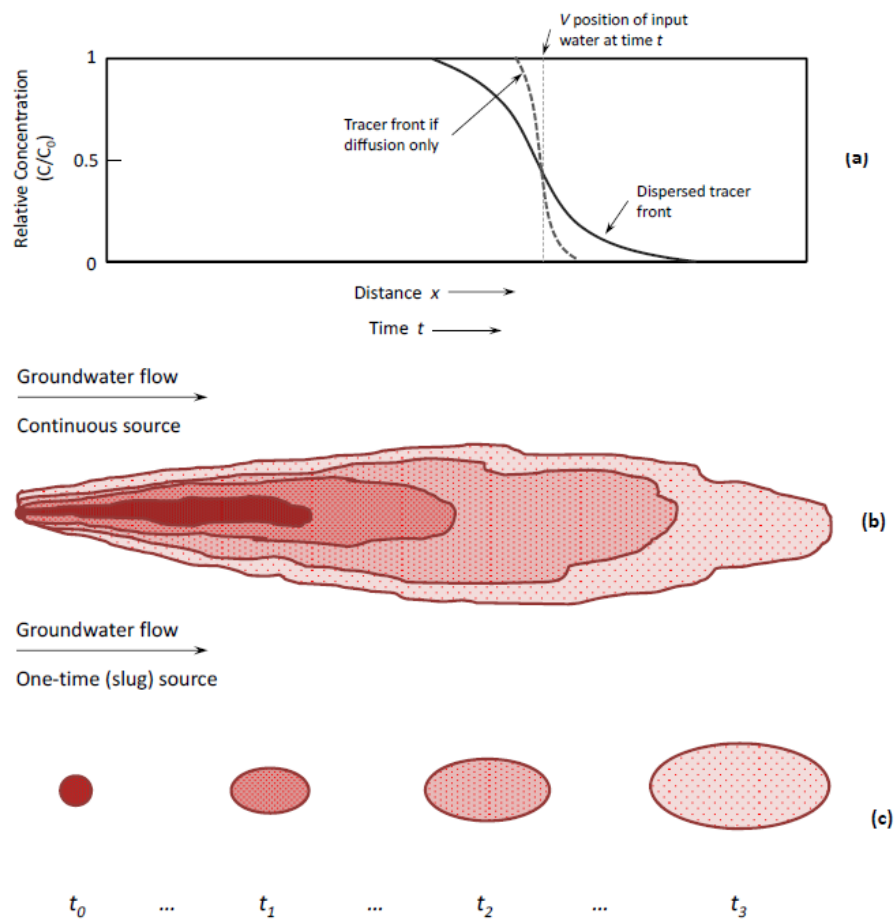


FIGURE 2.8 – (a) Influence of dispersion and diffusion on breakthrough of a solute, (b) development of contaminant plume from a continuous point source, and (c) travel of a contaminant slug from a one-time point source. Density of dots indicates solute concentration (after Fetter, 2001, in Wels, 2012)

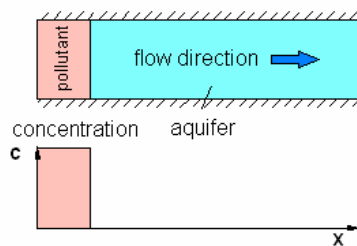
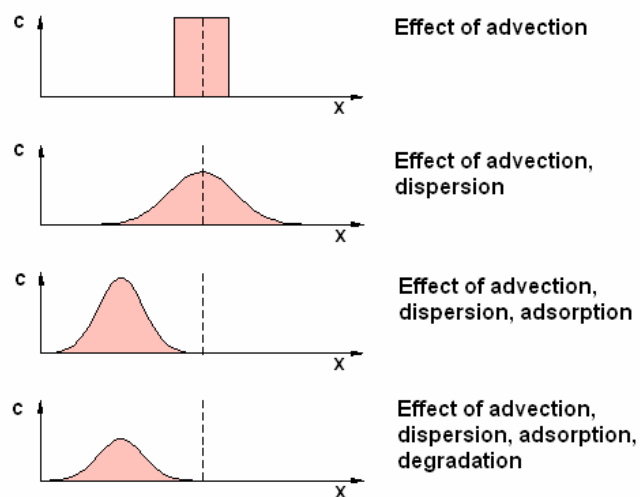
Pollutant distribution at time $t = 0$ **Pollutant distribution at time $t = t_1 > 0$** 

FIGURE 2.9 – Representation of Transport Processes (Rausch, 2009)

Chapitre 3

Equation de dispersion et solutions analytiques et numériques

3.1 Equation de dispersion et solutions analytiques

3.1.1 Equation de dispersion

L'équation du transport advectif-dispersif décrit le transport d'un soluté, un contaminant miscible ou traceur, à travers un système aquifère souterrain. Elle est basée sur le principe de la conservation de masse qui est égale au changement de masse à travers un bloc élémentaire vers le changement de masse stockée dans le bloc (Frind, 1993). La conservation de masse exige que la masse du soluté entrant ou sortant un volume spécifique pendant un intervalle de temps donné, doit être égal à l'accumulation ou à la perte de masse stockée dans ce volume pendant le même intervalle. Cette relation peut alors être exprimée mathématiquement en considérant tous les flux dans un volume élémentaire représentatif comme décrite par Bear (1979) and Bear and Cheng (2010).

1. Si l'on se place dans un cas monodimensionnel en étudiant le déplacement d'un polluant dans un milieu semi-infini. Les conditions initiales et aux limites imposées sont (De Marsily, 2004) :

- $C(x) = 0$ et $\forall_x > 0, t=0$;
- $C(0) = C_0, t > 0$
- Hypothèse du traceur, vitesse \vec{U} ou ν constante;
- Coefficient de dispersion $D = \alpha \vec{U}$ constant.
- En posant à $t = 0, C = C_0$

Généralement, nous savons que le bilan de masse s'écrit : $Masse_{In} - Masse_{Out} = \Delta M$ (in Molson, 2014) :

$$(F_x dz dy + F_y dz dx + F_z dx dy) - [(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx) dy dz + (F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy) dx dz + (F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz) dx dy] = \theta \frac{\partial c}{\partial t} dx dy dz \quad (3.1)$$

$$(-\frac{\partial F_x}{\partial x}) + (-\frac{\partial F_y}{\partial y}) + (-\frac{\partial F_z}{\partial z}) = \theta \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.2)$$

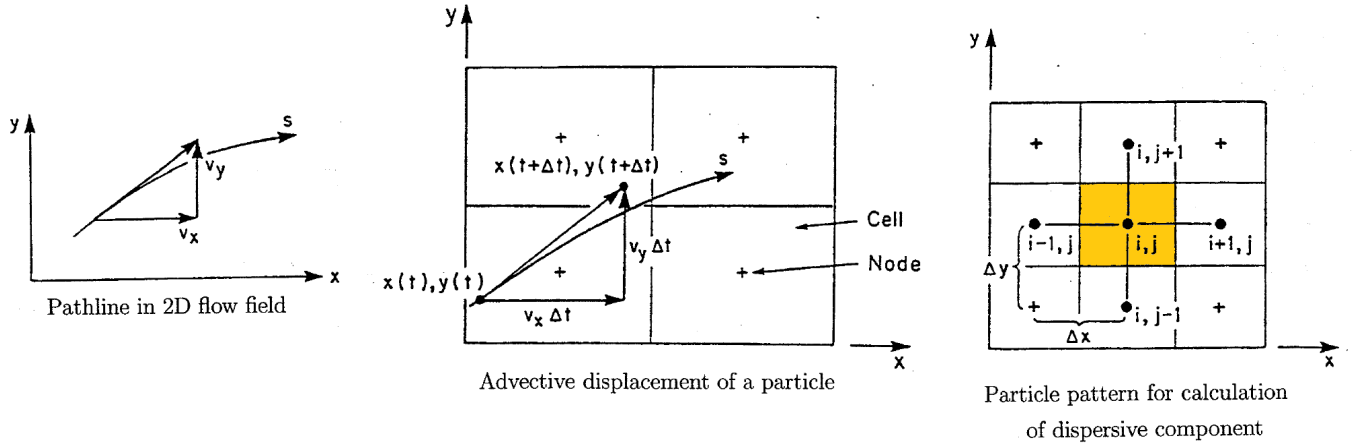


FIGURE 3.1 – Advective displacement of a particle and Particle pattern for calculation of dispersive component (Frind, 1993)

Le flux total F englobe le flux de masse advectif et le flux de masse dispersif :

$$F_i = J_A + J_D = \theta \nu_i C - \theta D_i \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad (3.3)$$

Frind en 1993 écrit le principe de conservation de masse comme : - divergence (advective mass flux + dispersive mass flux + diffusive mass flux) + time rate of change due to decay (solute mass + sorbed mass) = time rate of change (solute mass stored + sorbed mass stored)

Posons respectivement J_A , J_D et J_d les flux de masse advectif, dispersif et diffusif, M_c la masse du soluté et M_s la masse adsorbée, l'équation de conservation de masse s'écrit (Frind, 1996) :

$$-div(J_A + J_D + J_d) = \frac{\partial}{\partial t}(M_c + M_s)_{decay} + \frac{\partial}{\partial t}(M_c + M_s)_{storage} \quad (3.4)$$

La masse du soluté peut être représentée par la concentration c (masse du soluté par unité de volume de la solution, M/L^3). La masse adsorbée M_s est généralement mesurée comme masse adsorbée par la masse du grain solide, ou M/M . M_s est donnée par la formule suivante :

$$M_s = \frac{\rho_b}{\theta} s \quad (3.5)$$

ρ_b est la densité du milieu, θ est la porosité, s est la masse adsorbée.

Le flux de masse advectif est la masse du soluté transférée à travers les pores par une vitesse d'eau souterraine moyenne $J_A.A$:

$$J_A.A = q_i C d_A = \theta \nu_i C . d_A \quad (3.6)$$

Le flux de masse dispersif $J_D.A$ représente l'effet combiné des variations de la vitesse à travers les pores, les variations de la taille des pores et la structure. Il est exprimé sous forme de loi de Fick :

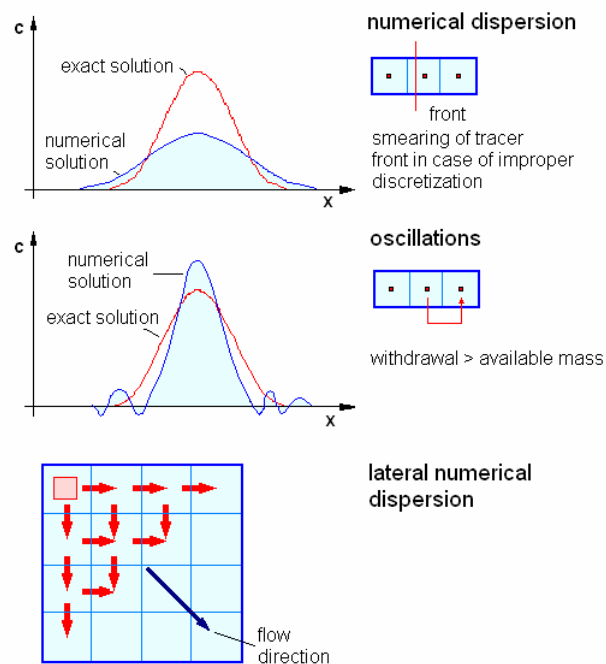
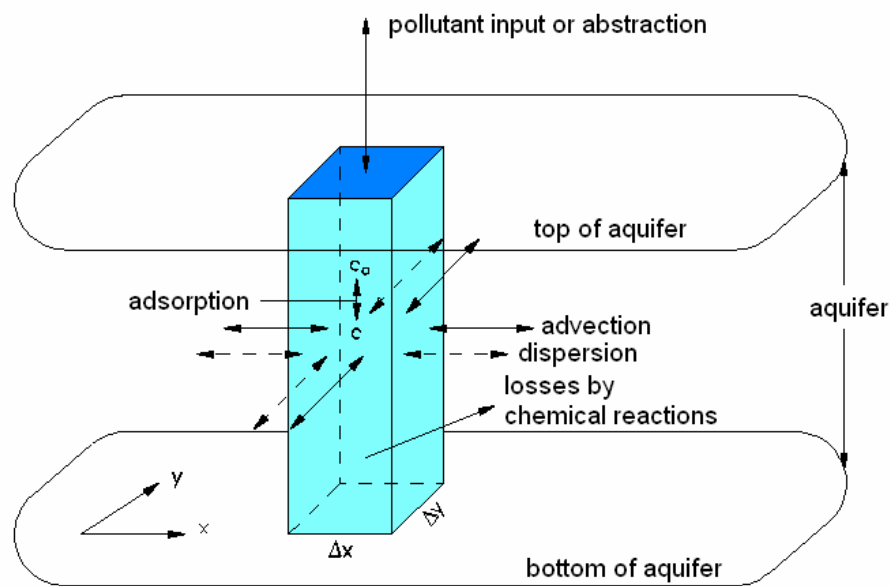


FIGURE 3.2 – Représentations de l'équation du transport et de la dispersion numérique (Rausch, 2009)

$$J_D.A = -\theta D_i \frac{\partial c}{\partial x_i} d_A \quad (3.7)$$

Le flux diffusif $J_d.A$ est exprimé sous forme de loi de Fick de diffusion, modifiée pour permettre que la diffusion moléculaire soit contrainte par la trajectoire tortueuse que prend le fluide et son contaminant à circuler entre les pores du milieu :

$$J_d.A = -\theta D_d \tau \frac{\partial c}{\partial x_i} . d_A \quad (3.8)$$

où D_d est le coefficient de diffusion moléculaire et τ est le tenseur de tortuosité. Généralement, comme les flux dispersif et diffusif ont la même forme, ils sont usuellement combinés dans un seul terme (malgré la différence d'échelles). Bear (1979) a simplifié que le flux de masse d'un soluté consiste en deux termes uniquement : le transport advectif et un flux additionnel sur une échelle macroscopique, qui est le flux dispersif, introduit par un processus de pondération.

Pour représenter la décroissance biologique ou radioactive, la forme suivante est donnée :

$$c = c_0 e^{-\lambda t} \quad (3.9)$$

où λ est une constante de décroissance exprimée sous la forme :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (3.10)$$

où $t_{1/2}$ est le temps de demi-vie.

La vitesse de changement due à la décroissance radioactive est obtenue par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -c_0 \lambda e^{-\lambda t} = -\lambda c \quad (3.11)$$

Substituons tous les termes dans l'équation de conservation de masse, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (-\theta c v_i + \theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}) - \theta \lambda c - \lambda \rho_b s = \frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial(\theta s)}{\partial t} \quad (3.12)$$

La porosité dans l'équation reflète le stockage de masse du soluté à travers un volume de l'aquifère. Si la déformation du milieu est nulle, l'espace inter-pores reste constant et la porosité θ est spatialement constante, cela induit de faibles erreurs. Si tel est le cas, elle peut être supprimée de l'équation (Konikow, 2010). La répartition (partitioning) entre la masse du soluté et la masse adsorbée est exprimée par des relations fonctionnelles. Un processus de répartition linéaire et réversible est exprimée sous forme de :

$$s = K_d c \quad (3.13)$$

où K_d est un coefficient de distribution. Cette relation permet d'écrire l'équation de conservation de masse avec une seule variable c . L'équation devient :

$$-\frac{\partial}{\partial x_i} (c v_i) + \frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}) - (1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d) \lambda c = (1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.14)$$

Le premier terme peut être simplifiée en considérant l'absence de sources fluides, dans ce cas $\partial v_i / \partial x_i = 0$ et en définissant un coefficient de retard R qui s'écrit :

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (3.15)$$

L'effet de retardement sera un ralentissement de l'avancée advective et de la dispersion du panache. L'équation finale de transport advectif-dispersif devient (Frind, 1993) :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}) - v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - R\lambda c = R \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.16)$$

D_i est le coefficient de dispersion hydrodynamique (L^2/T), $D_i = \alpha_L \nu_i + D$
 α_L est la dispersivité longitudinale (L) ;
 v_i est la vitesse de l'eau (L/T) ;
 D est le coefficient de diffusion effective du soluté dans le milieu poreux (L^2/T).

- **Pour un transport 1D** : l'expression de l'équation est :

$$D = \alpha_L + D \quad (3.17)$$

- **Pour un transport 2D** :

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{\nu_x^2}{|\nu|} + \alpha_T \frac{\nu_y^2}{|\nu|} + D = \alpha_L \nu + D \quad (3.18)$$

$$D_{yy} = \alpha_T \frac{\nu_x^2}{|\nu|} + \alpha_L \frac{\nu_y^2}{|\nu|} + D = \alpha_T \nu + D \quad (3.19)$$

$$D_{xy} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{\nu_x \nu_y}{|\nu|} \quad (3.20)$$

$$D_{xy} = D_{xz} = D_{yz} = 0 \quad (3.21)$$

- **Pour un transport 3D** : il existe une direction de dispersion longitudinale et deux directions de dispersion transversale.

$$D_{xx} = \frac{\alpha_L \nu_x^2 + \alpha_{TH} \nu_y^2 + \alpha_{TV} \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (3.22)$$

$$D_{yy} = \frac{\alpha_{TH} \nu_x^2 + \alpha_L \nu_y^2 + \alpha_{TV} \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (3.23)$$

$$D_{zz} = \frac{\alpha_{TV} \nu_x^2 + \alpha_{TV} \nu_y^2 + \alpha_L \nu_z^2}{|\nu|} + D \quad (3.24)$$

$$D_{xy} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TH}) \nu_x \nu_y}{|\nu|} \quad (3.25)$$

$$D_{xz} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TV}) \nu_x \nu_z}{|\nu|} \quad (3.26)$$

$$D_{yz} = \frac{(\alpha_L - \alpha_{TV}) \nu_y \nu_z}{|\nu|} \quad (3.27)$$

$$D_{yx} = D_{xy} ; D_{zx} = D_{xz} ; D_{zy} = D_{yz}$$

Une autre forme de l'équation de transport advectif-dispersif, selon De Marsily :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = wR \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.28)$$

La solution de l'équation est la suivante :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{U}{wR}t}{2\sqrt{\frac{Dt}{wR}}} \right) + \exp \left(\frac{Ux}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{U}{wR}t}{2\sqrt{\frac{Dt}{wR}}} \right) \right] \quad (3.29)$$

erfc est la fonction d'erreur complémentaire.

Pour x donné au bout d'un certain temps, le second terme devient négligeable devant le premier, et l'expression s'écrit :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{U}{wR}t}{2\sqrt{\frac{Dt}{wR}}} \right) = \frac{C_0}{\sqrt{II}} \int_{\nu}^{+\infty} e^{-r^2} dr \quad (3.30)$$

où :

$$\nu = \frac{x - \frac{U}{wR}t}{2\sqrt{\frac{Dt}{wR}}} \quad (3.31)$$

La solution graphique de l'équation est apportée dans le diagramme 1 (Voir annexe), avec en abscisse ξ ($\xi = Ut/wRx$), en ordonnée C/C_0 et les paramètres des courbes η ($\eta = D/Ux$).

2. Si l'on injecte une masse dM de traceur de façon instantanée et ponctuelle dans un aquifère en écoulement parallèle à 2 dimensions, x étant la direction de l'écoulement et l'origine des coordonnées au point d'injection, on obtient (Bear, 1979) :

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_r \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = wR \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.32)$$

La solution est apportée par l'équation :

$$dC(x, y, t) = \frac{dM}{4\Pi t \sqrt{\frac{D_L D_T}{w^2 R^2}}} \exp \left(-\frac{(x - \frac{Ut^2}{wR})^2}{\frac{4D_L t}{wR}} - \frac{y^2}{\frac{4D_T t}{wR}} \right) \quad (3.33)$$

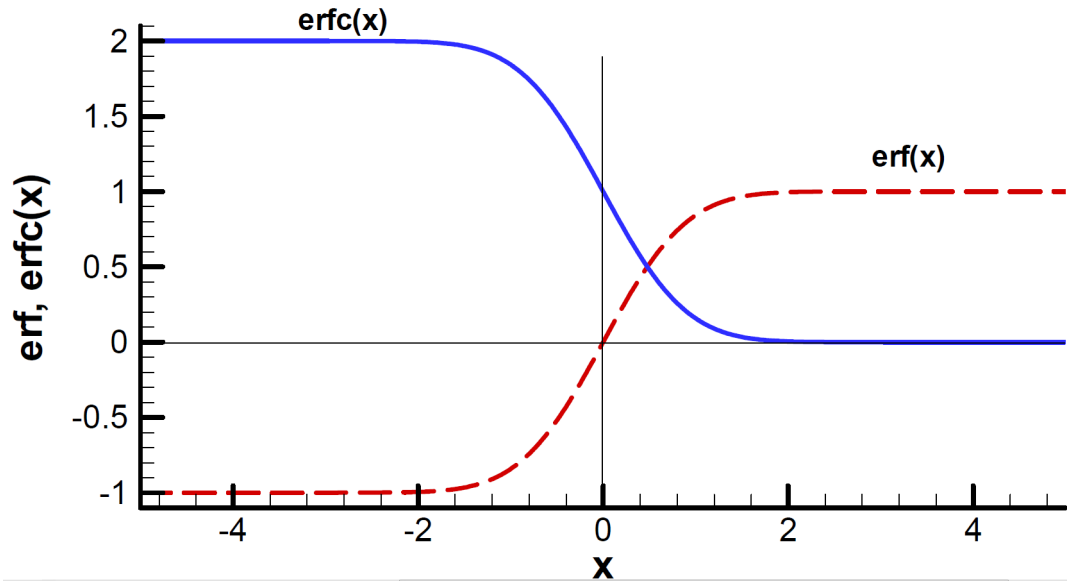
où D_L et D_T sont des coefficients de dispersion longitudinale et transversale et R est un coefficient de retard.

3.1.2 Solution de l'équation de transport par diffusion

Si l'on suppose que la vitesse $v = 0$, l'équation 2.42 devient :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.34)$$

La solution analytique 1D de l'équation de diffusion pour les conditions suivantes : Composé conservateur, source continue, vitesse nulle ($v = 0$), conditions aux limites : $C(0, t) = C_0$, $C(\infty, t) = 0$, $C(x, t=0) = 0$, s'écrit :



VALUES OF THE ERROR FUNCTION, $\text{erf}(x)$, AND THE COMPLEMENTARY ERROR FUNCTION, $\text{erfc}(x)$, FOR POSITIVE VALUES OF x

x	$\text{erf}(x)$	$\text{erfc}(x)$	x	$\text{erf}(x)$	$\text{erfc}(x)$
0	0	1.0	1.1	0.880205	0.119795
0.05	0.056372	0.943628	1.2	0.910314	0.089686
0.1	0.112463	0.887537	1.3	0.934008	0.065992
0.15	0.167996	0.832004	1.4	0.952285	0.047715
0.2	0.222703	0.777297	1.5	0.966105	0.033895
0.25	0.276326	0.723674	1.6	0.976348	0.023652
0.3	0.328627	0.671373	1.7	0.983790	0.016210
0.35	0.379382	0.620618	1.8	0.989091	0.010909
0.4	0.428392	0.571608	1.9	0.992790	0.007210
0.45	0.475482	0.524518	2.0	0.995322	0.004678
0.5	0.520500	0.479500	2.1	0.997021	0.002979
0.55	0.563323	0.436677	2.2	0.998137	0.001863
0.6	0.603856	0.396144	2.3	0.998857	0.001143
0.65	0.642029	0.357971	2.4	0.999311	0.000689
0.7	0.677801	0.322199	2.5	0.999593	0.000407
0.75	0.711156	0.288844	2.6	0.999764	0.000236
0.8	0.742101	0.257899	2.7	0.999866	0.000134
0.85	0.770668	0.229332	2.8	0.999925	0.000075
0.9	0.796908	0.203092	2.9	0.999959	0.000041
0.95	0.820891	0.179109	3.0	0.999978	0.000022
1.0	0.842701	0.157299			

FIGURE 3.3 – La fonction d'erreur et la fonction d'erreur complémentaire (in Molson, 2014)

Composé	$D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	Composé	$D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
H ₂ O	1.54×10^{-9}	H ⁺	6.98×10^{-9}
O ₂	1.46×10^{-9}	OH ⁻	3.68×10^{-9}
CO ₂	1.23×10^{-9}	Ca ²⁺	0.54×10^{-9}
NH ₃	1.45×10^{-9}	Mg ²⁺	0.49×10^{-9}
H ₂ S	1.26×10^{-9}	Fe ²⁺	0.48×10^{-9}
HCO ₃ ⁻	0.78×10^{-9}	Mn ²⁺	0.47×10^{-9}
CO ₃ ²⁻	0.63×10^{-9}	SO ₄ ²⁻	0.72×10^{-9}
NH ₄ ⁺	1.36×10^{-9}	H ₄ SiO ₄	0.7×10^{-9}
HS ⁻	1.31×10^{-9}	CH ₄	1.16×10^{-9}
NO ₃ ⁻	1.34×10^{-9}	Na ⁺	0.9×10^{-9}
HPO ₄ ²⁻	0.5×10^{-9}	Cl ⁻	1.4×10^{-9}

FIGURE 3.4 – Coefficients de diffusion moléculaire (D_0) dans l'eau à 10°C, pour plusieurs ions et composés dissous (Boudreau, 1997)

$$C = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.35)$$

où : erfc est la fonction d'erreur complémentaire ;
 D dépend du composé, du liquide, de la tortuosité du milieu poreux et de la température, $D = wD_0$, où D_0 est la diffusion dans le liquide, w est le facteur de tortuosité $w = f(\tau)$, τ est la tortuosité. Selon Freeze et Cherry (1979) : $0.5 > w > 0.01$, mais souvent on suppose que $w = \theta$. Les chlorures à 10°C possèdent une diffusion D_0 égal à $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, supposons que τ est de 0.3, D est égal à $0.42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

3.1.3 Temps de déplacement

Pour calculer le temps de déplacement d'un contaminant par le processus d'advection (t_{adv}), nous appliquerons la formule suivante :

$$t_{adv} = \frac{d}{v} \quad (3.36)$$

avec d est la distance et v la vitesse. Si le déplacement s'effectue par le phénomène de diffusion, le temps de déplacement (t_{diff}) se calculera à partir de la formule 2.49 où l'on choisit :

$$x = 2\sqrt{Dt} \quad (3.37)$$

On obtient :

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc}(1) = 0.17 \quad (3.38)$$

$$l_d = \sqrt{4Dt} \quad (3.39)$$

$$t_{diff} = \frac{l_d^2}{4D} \quad (3.40)$$

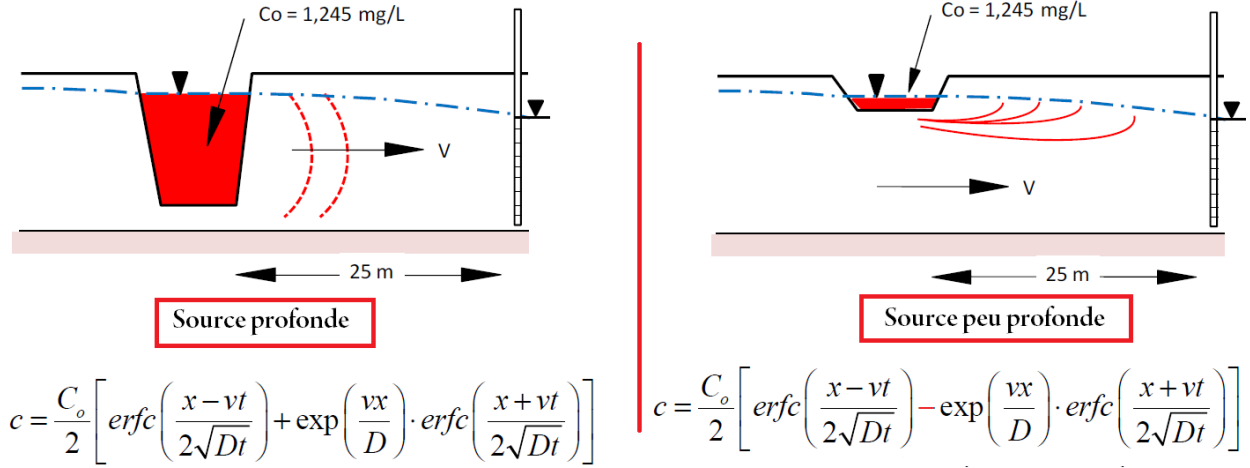


FIGURE 3.5 – Exemples d’application de la solution d’Ogata-Banks (in Molson, 2014)

3.1.4 Solutions de l’équation de dispersion : Solutions d’Ogata-Banks

La solution d’Ogata-Banks est une méthode plus directe pour résoudre l’équation différentielle gouvernant le processus de dispersion. On suppose que le milieu poreux est homogène et isotrope et qu’aucun transfert massif ne se produit entre les phases solides et liquides. Il est assumé aussi que le transport de soluté, à travers n’importe quel plan fixe, du à des variations de vitesse microscopiques dans les tubes de flux, peut être quantitativement exprimé comme le produit d’un coefficient de dispersion et le gradient de concentration. Le flux dans le milieu est assumé à être unidirectionnel et la moyenne de vitesse est prise pour être constante à travers la longueur du champ de flux (Ogata and Banks, 1961). La solution de l’équation du transport advectif-dispersif dépend de la dimensionnalité, les conditions aux limites, et les conditions initiales. La solution Ogata-Banks (O-B) s’applique pour un système 1D semi-infini, homogène (v constante), initialement propre ($c = 0$), avec une source continue. Les conditions aux limites : $C(x=0, t) = C_0$, $C(x = \infty, t) = 0$, $C(x, 0) = 0$. Cette solution s’écrit :

$$c = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.41)$$

$$\operatorname{erfc}(\Phi) = 1 - \operatorname{erf}(\Phi)$$

Sa forme simplifiée s’écrit :

$$c = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.42)$$

D est le coefficient de dispersion ;

C est concentration du solute dans le fluide ;

v est la vitesse moyenne du fluide ou vitesse superficielle/prorosit  du milieu ;

x est la coordonnée parallèle à l’écoulement ;

y, z sont les coordonnées normaux à l’écoulement ;

t est le temps.

3.1.5 Source ponctuelle C_0 , 2D xy , surface initiale $= A_0$

Les coordonnées de la source sont x_0 et y_0 . 68.2% de la masse se trouve entre $\pm 1\sigma$, avec σ l'écart-type. La solution de l'équation s'écrit sous la forme (figure 3.6) :

$$c(x, y, t) = \frac{C_0 A_0}{(4\pi t)(D_x D_y)^{1/2}} \exp\left[-\frac{((x - x_0) - \nu t)^2}{4D_x t} - \frac{(y - y_0)^2}{4D_y t}\right] \quad (3.43)$$

C_{max} se trouve à une distance de : $x = \nu t$, $y = 0$, $x_0 = y_0 = 0$.

$$C_{max} = \frac{C_0 A_0}{(4\pi t)(D_x D_y)^{1/2}} \quad (3.44)$$

3.1.6 Source ponctuelle C_0 , 3D, volume initiale $= V_0$

Les coordonnées de la source sont $x_0 = y_0 = z_0 = 0$. La solution de l'équation s'écrit sous la forme :

$$c(x, y, z, t) = \frac{C_0 V_0}{8(\pi t)^{3/2}(D_x D_y D_z)^{1/2}} \exp\left[-\frac{((x - \nu t)^2)}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t}\right] \quad (3.45)$$

C_{max} se trouve à une distance de : $x = \nu t$, $y = z = 0$.

$$C_{max} = \frac{C_0 V_0}{8(\pi t)^{3/2}(D_x D_y D_z)^{1/2}} \quad (3.46)$$

3.1.7 Source (déversement) ponctuelle, masse initiale (M), flux q

Pour une source ponctuelle avec une masse initiale M , la solution s'écrit :

$$c(x, t) = \frac{M}{q} \left(\frac{x}{(4\pi D_x t^3)^{1/2}} \right) \exp\left[-\frac{(x - \nu t)^2}{4D_x t}\right] \quad (3.47)$$

3.1.8 2D, Source linéaire en y , régime permanent

Dans ce cas, la solution a la forme suivante :

$$c(x, y) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf}\left[\frac{y + Y/2}{2\left(\frac{2xD_T}{\nu_a}\right)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{y - Y/2}{2\left(\frac{2xD_T}{\nu_a}\right)^{1/2}}\right] \right) \quad (3.48)$$

avec D_T est le coefficient de dispersion transversale, C_0 est la concentration de la source, Y est la largeur de la source.

3.1.9 Ogata-Banks avec des sources transitoires 2D

Si le système est linéaire, le principe de superposition peut être utilisé afin de tenir compte des sources transitoires. Les solutions sont données dans la figure 3.7.

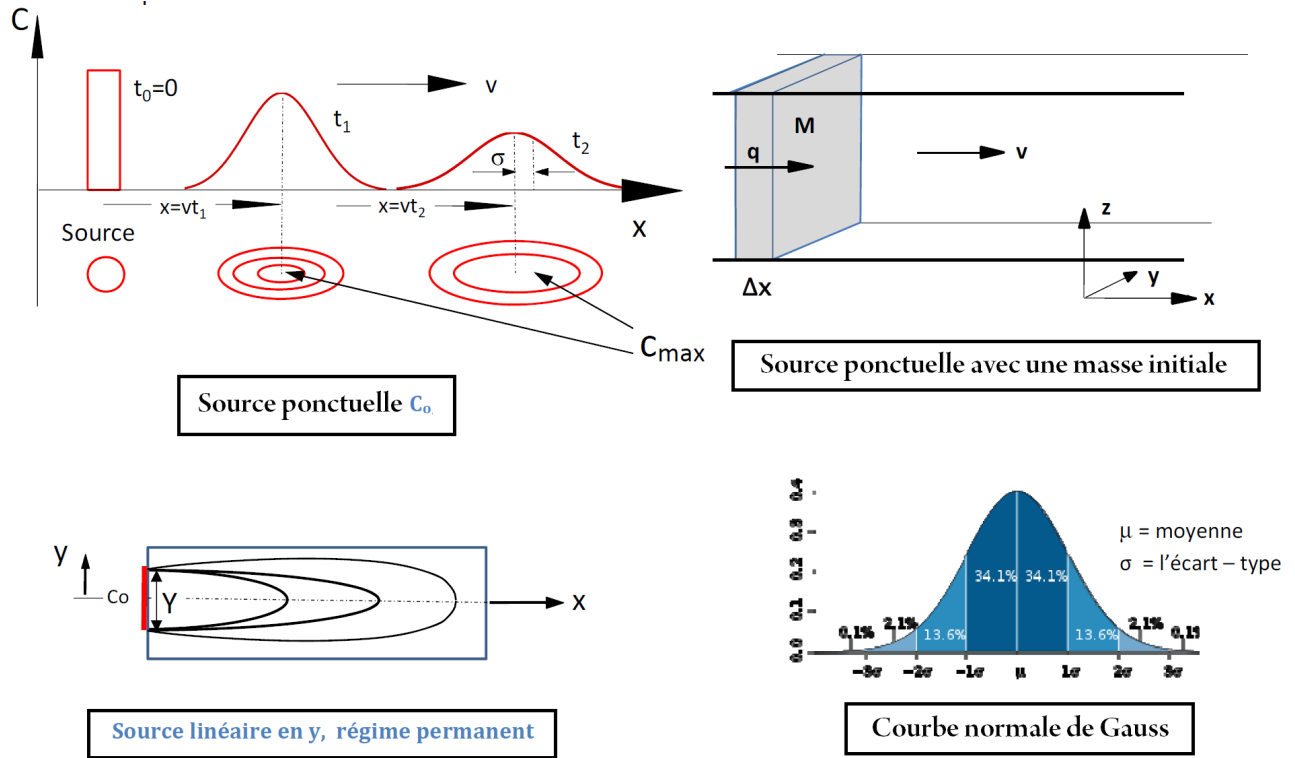


FIGURE 3.6 – Différentes solutions de l'équation de dispersion et courbe normale de Gauss (in Molson, 2014)

3.1.10 Dispersion et la courbe de Gauss

Dans un système homogène, avec v uniforme, les courbes de Concentration *vs.* Distance (profils) et de Concentration *vs.* Les temps (courbes d'arrivées) prendront une forme semblable à la courbe de Gauss (distribution normale). La forme de ces courbes (soit d'un essai en laboratoire, d'un traceur ou d'un panache réel) est utile pour déterminer les coefficients de dispersion hydrodynamique (D_L , D_T) à partir de l'écart-type σ :

- 68.2% de la masse se trouve entre $\pm 1\sigma$
- 95.5% de la masse se trouve entre $\pm 2\sigma$
- 99.7% de la masse se trouve entre $\pm 3\sigma$

3.2 Solutions numériques

Les solutions analytiques de l'équation d'advection-dispersion sont limitées aux systèmes homogènes, avec des vitesses uniformes, et une géométrie simple. Pour résoudre l'équation dans des systèmes hétérogènes, avec des vitesses non-uniformes et des géométries complexes, il faut utiliser une solution numérique. Plusieurs méthodes numériques existent : Eulerian method, Lagrangian method et Mixed Eulerian-Lagrangian method (NGCLC, 2001), mais la méthode la plus simple utilise les différences finies (Molson, 2014). Une solution numérique des équations de transport peut être adoptée au détriment des solutions analytiques pour ces raisons (De Marsily, 2004) :

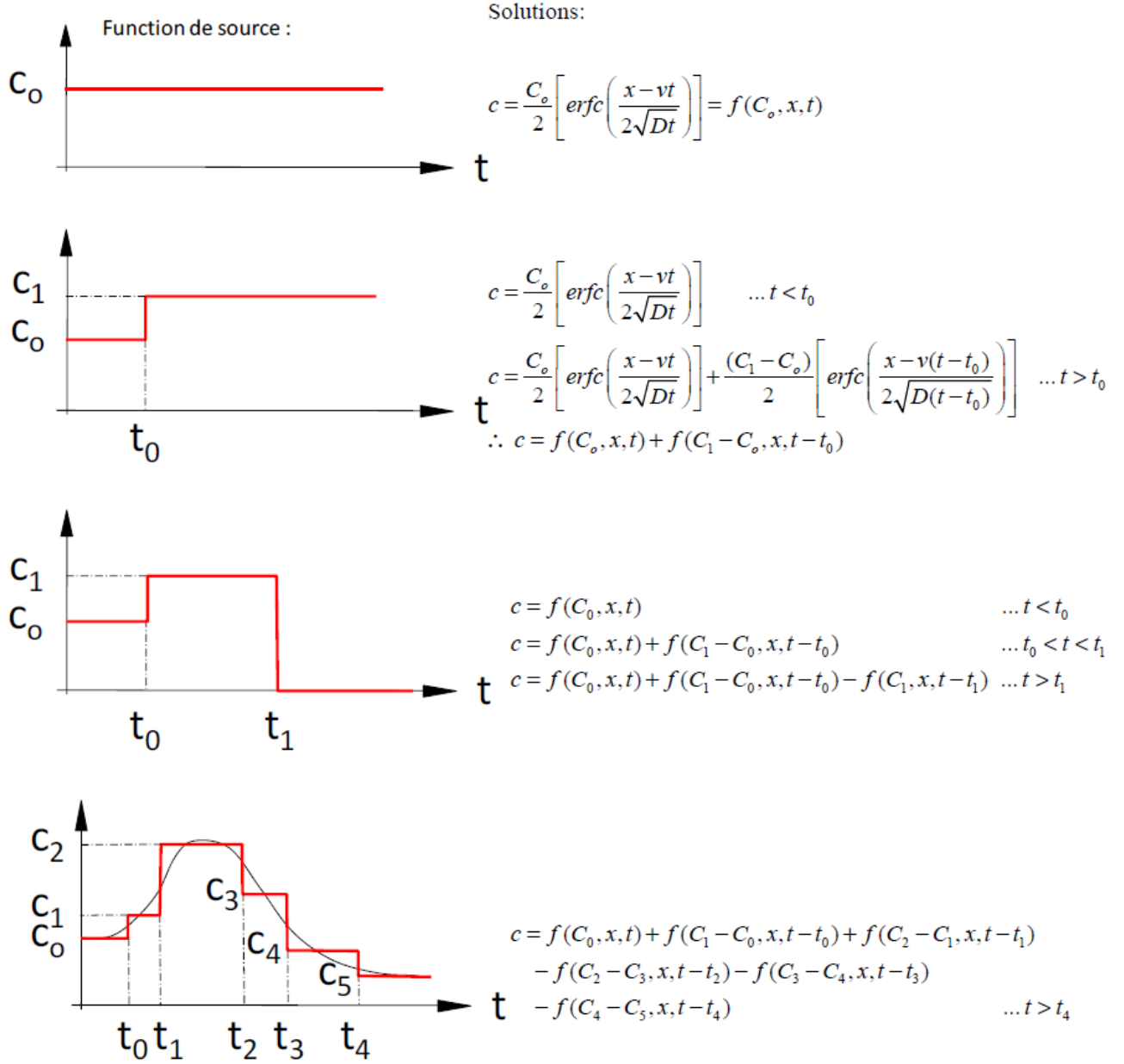


FIGURE 3.7 – Solutions d'Ogata-Banks en présence de sources transitoires 2D (in Molson, 2014)

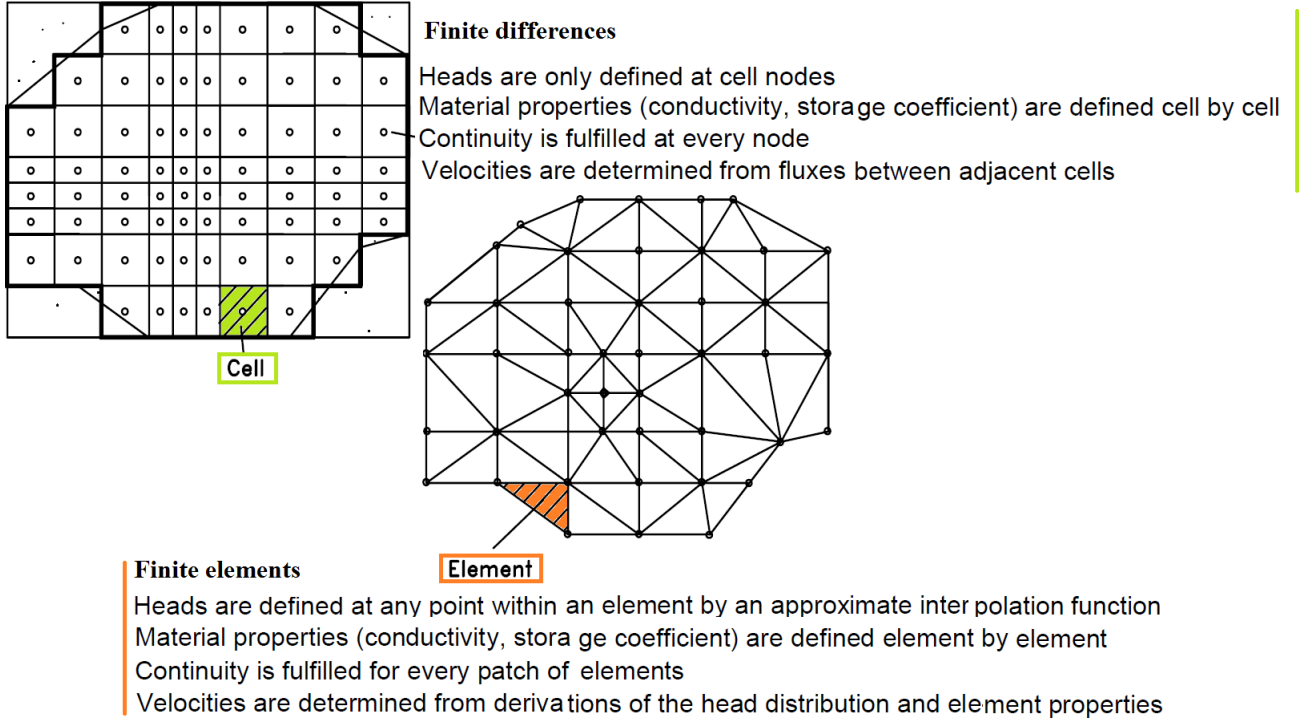


FIGURE 3.8 – Méthodes de résolution numérique (Rausch, 2009)

- le domaine d'écoulement est limité par des limites complexes alors que les solutions analytiques s'appliquent à des milieux infinis ou semi-infinis ;
- le problème est non-linéaire et n'existe pas de solution analytique ;
- les propriétés du milieu varient dans l'espace, tandis que les solutions analytiques supposent que le milieu est homogène, ce qui n'est pas le cas en réalité où le sous-sol est parsemé de nombreuses hétérogénéités (lentilles de sables, argiles) ;
- la géométrie et la grandeur des sources sont trop complexes pour être représentées que par une source ponctuelle.

3.2.1 Différences Finies : 1D Diffusion transitoire

Dans l'équation 1D :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.49)$$

avec i un indice en espace et j un indice de temps, la dérivée de temps s'écrit (différence avant ou aval) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = f'(t) \approx \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} \quad (3.50)$$

La seconde dérivée d'espace s'écrit (différence centrale) :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = f''(x) \approx \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (3.51)$$

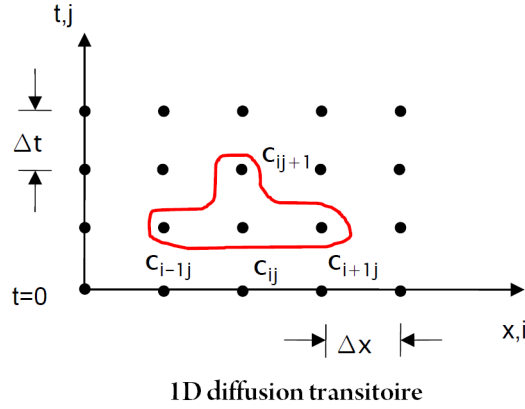


FIGURE 3.9 – Solution numérique de l'équation de diffusion (Molson, 2014)

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2}(c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}) \quad (3.52)$$

Cette méthode est explicite avec une seule inconnue, elle est facile à résoudre mais pas toujours stable. Il faut choisir la discrétisation en espace (Δx) et en temps (Δt) selon le critère de stabilité suivant :

$$\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} < \frac{1}{2} \quad (3.53)$$

3.2.2 Différences finies : advection et dispersion

En travaillant sur une grille régulière, les dérivées partielles de la fonction c sont approchées par des fonctions linéaires de sorte que (Atteia, 2010) :

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c(x + \Delta x, y, z, t) - c(x, y, z, t)}{\Delta x} \quad (3.54)$$

ou bien

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c(x, y, z, t) - c(x - \Delta x, y, z, t)}{\Delta x} \quad (3.55)$$

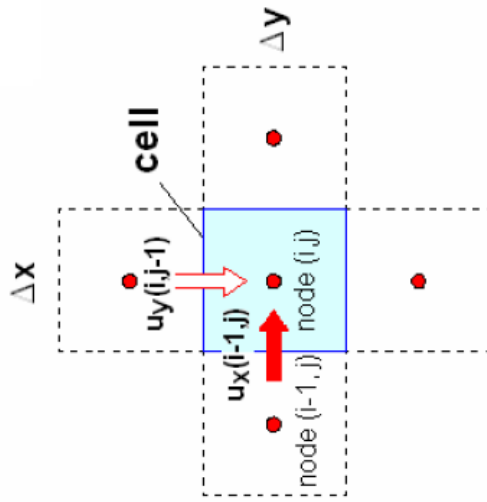
ou bien

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c(x + \Delta x, y, z, t) - c(x - \Delta x, y, z, t)}{2\Delta x} \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c(x + \Delta x, y, z, t) - 2c(x, y, z, t) + c(x - \Delta x, y, z, t)}{(\Delta x)^2} \quad (3.57)$$

Ces approximations (3.54, 3.55, 3.56) sont appelées respectivement schémas aval, amont et centré. La résolution des équations d'advection et de dispersion est rapportée sur la figure 3.10.

Advection: Mass Balance over Time Interval $(t, t + \Delta t)$



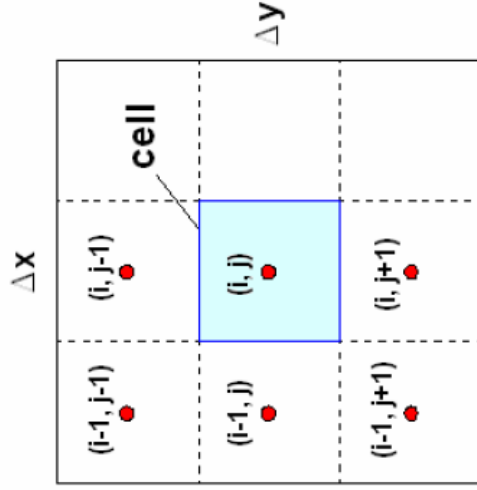
Advective input from cell $(i-1, j)$ to cell (i, j)

$$\Delta t u_x(i-1, j) m \Delta y n_f c$$

Concentration (c) at what time and at which node ?

1. $c = c(t) \Rightarrow \text{explicit}$
2. $c = c(t + \Delta t) \Rightarrow \text{implicit}$
3. $c = c_{i-1,j} \Rightarrow \text{upwind}$
4. $c = \frac{1}{2}(c_{i-1,j} + c_{i,j}) \Rightarrow \text{central}$

Dispersion: Mass Balance over Time Interval $(t, t + \Delta t)$



Dispersive flux from cell $(i-1, j)$ to cell (i, j)

1. $-\Delta t D_{xx} m \Delta y n_f \frac{c(i, j) - c(i-1, j)}{\Delta x}$
2. $-\Delta t D_{xy} m \Delta y n_f \frac{(c(i-1, j+1) - c(i-1, j-1)) + (c(i, j+1) - c(i, j-1))}{2 \Delta y}$

(1) $c = c(t) \Rightarrow \text{explicit}$

(2) $c = c(t + \Delta t) \Rightarrow \text{implicit}$

or

$$c = \kappa c(t) + (1 - \kappa) c(t + \Delta t) \quad (\kappa = 1/2 \Rightarrow \text{Crank-Nicolson})$$

FIGURE 3.10 – Solutions numériques de l'équation d'advection et celle de dispersion (Rausch, 2009)

Par ailleurs, il existe plusieurs méthodes pour traiter les dérivées par rapport au temps, en nommant les mailles selon leurs indices (i dans la direction x et j dans le temps), on obtient la formule suivante :

$$\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} = D \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} - \nu \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} \quad (3.58)$$

Qui est explicite en temps car la concentration au temps $j+1$ est calculée uniquement à partir des données calculées au temps j . Il est possible d'utiliser un schéma totalement implicite :

$$\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} = D \frac{c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} - \nu \frac{c_{i+1,j+1} - c_{i,j+1}}{\Delta x} \quad (3.59)$$

Il existe également un schéma intermédiaire appelé schéma de Crank-Nicholson. Un schéma de résolution est convergent lorsque la solution approximative tend vers la valeur de la solution réelle quand Δt et $\Delta x \rightarrow 0$. Un schéma de résolution est stable s'il tend vers la solution réelle où l'erreur diminue lorsque le pas de temps et d'espace diminue. Les schémas implicites et de Crank-Nicholson (complexes à résoudre), ont l'avantage d'être convergents et stables. Pour que le schéma explicite soit convergent et stable, il faudrait des conditions telles que : $\Delta x < 2\alpha_x$, $\Delta t < \frac{(\Delta x)^2}{2D_x}$, soit $\nu \frac{\Delta t}{\Delta x} < 1$, appelé nombre de Courant-Friederich-Lay (CFL), α_x est la dispersivité.

Les cellules plus petites donnent de meilleurs résultats à condition que le pas de temps de calcul soit diminué. Le temps de calcul augmente rapidement avec le nombre de cellules, il est préférable de démarrer avec une cellule grossière qui sera affinée progressivement. En présence de faibles valeurs de dispersion (gradient de concentration très fort localement), l'équation de transport est difficile à résoudre. L'erreur générée par l'approximation linéaire peut devenir importante et induire une dispersion factice d'origine purement numérique.

3.3 Equation de dispersion et Transfert de chaleur

Dans un aquifère poreux avec une source d'énergie (géothermique, atmosphérique), et supposons que :

- Les températures restent faibles (aucun changement de phase, K , μ , ρ uniformes) ;
- Les gradients hydrauliques restent faibles (∇T reste faible) (pas de convection thermique, i.e. nombre de Rayleigh $Ra < Ra$ critique) ;
- L'équilibre thermique s'applique à l'échelle des pores, $T_{eau} = T_{grains}$;
- La Loi de Fourier s'applique : flux de chaleur, $J_{chaleur} = -\lambda dT/dx$.

L'équation de transfert de chaleur s'écrit (Molson et Frind, 2013) :

$$(D' + K) \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} - \nu' \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.60)$$

$D' = D/R$ et $\nu' = \nu/R$

K est la diffusivité thermique ($K = \lambda/C_0$) ($\sim 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)

λ est la conductivité thermique (sable saturé $\sim 2 \text{ J/m/s/}^\circ\text{C}$)

C_0 est la capacité thermique ($\sim 3.10^6 \text{ J/m}^3/^\circ\text{C}$)

R est le facteur de retard thermique (~ 2), $R = C_0/\theta S_w c_w \rho_w$)

$$C_0 = \theta S_w c_w \rho_w + \theta S_i c_i \rho_i + (1 + \theta) c_s \rho_s \quad (3.61)$$

θ est la porosité, S_w est la saturation en eau, S_i est la saturation en glace, c_w est la chaleur spécifique de l'eau ($\sim 4174 \text{ J/kg/}^\circ\text{C}$), ρ_w est la masse volumique de l'eau ($\sim 1000 \text{ kg/m}^3$), c_i est la chaleur spécifique de glace ($\sim 2100 \text{ J/kg/}^\circ\text{C}$), ρ_i est la masse volumique de glace ($\sim 920 \text{ kg/m}^3$), c_s est la chaleur spécifique des solides ($\sim 800 \text{ J/kg/}^\circ\text{C}$), ρ_s est la masse volumique des solides ($\sim 2630 \text{ kg/m}^3$).

3.4 Genèse des pluies acides

La partie de l'atmosphère concernée comprend la troposphère et la stratosphère. Les émissions de polluants à durée de vie supérieure à 5 ans peuvent atteindre la stratosphère. La concentration et la dispersion des polluants dépendent des conditions météorologiques. Les principales substances polluantes sont les gaz (90 %) et les particules (10%). Elle résulte de : la croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, circulation routière et aérienne, incinération des ordures ménagères, des déchets industriels et la production et l'utilisation d'énergie qui rejettent des polluants dits primaires. Puis, au contact les uns des autres, par réactions chimiques avec d'autres composants de l'atmosphère, ces "précurseurs" engendrent des polluants dits secondaires, très toxiques. Ainsi, l'anhydride sulfureux (SO_2) va s'oxyder dans l'air en SO_3 , lequel, à son tour, donnera, avec la vapeur d'eau, de l'acide sulfurique. Il contribuera avec l'acide nitrique formé à partir des oxydes d'azote, à l'apparition des pluies acides. Elles sont dues d'une part à l'inclusion de gaz et d'aérosols lors de la formation de la gouttelette de brouillard dans le nuage, et d'autre part à la captation d'aérosols et de gaz lorsque les gouttes de pluie tombent, il s'en suit une diminution du pH des précipitations. La combustion dans les centrales électriques thermiques, l'industrie et les transports sont les principaux responsables de ce type de pollution.

Chapitre 4

Modélisation géochimique : Principes et méthodes

4.1 Introduction

Les mines, les produits pétroliers et l'agriculture sont des sources majeures de pollution. Les quantités de rejet, infiltrées des champs fertilisées par exemple, augmente les teneurs en nitrates dans le sol et les puits et dépasse les capacités d'autoépuration de certains rivières, aquifères et sols (Peng et al., 2002). Plusieurs modèles mathématiques ont été développés afin de simuler la qualité de l'eau dans les cours d'eau et réseau fluvial, les lacs, les réservoirs aquifères et les sols, dans les zones urbaines et les estuaires (James, 1993). La prédiction environnementale est la quantification de l'état de l'environnement futur, se basant sur ses conditions passées et actuelles. Elle fournit une solide base dans la gestion et la protection environnementales (Peng et al., 2002).

Quatre applications des modèles hydrogéologiques sont identifiées : modèle de flux souterrains, modèle géochimique, modèle de transfert de chaleur et modèle de déformation combinant le modèle hydrodynamique et les équations de déformation de l'aquifère (Sinha, 2005). La modélisation hydrogéochimique des aquifères en est un outil efficace, elle se base, simultanément, sur les équations de l'hydrodynamique (équation de diffusivité) et les équations de distribution des polluants (équation de dispersion). Les modèles numériques de qualité reconstituent les différents mécanismes présents dans le milieu et fournissent des informations liées au temps d'arrivée du contaminant en un point précis et les concentrations maximales observées (Buil, 1999). Un modèle adapté à l'étude de la salinisation des sols, par exemple, doit pouvoir permettre de rendre compte de l'impact des processus géochimiques sur le milieu, de leur cinétique, de leur occurrence au cours de la période étudiée et des facteurs du milieu (Condom, 2000).

4.2 Modèles géochimiques

Les modèles de transport d'une espèce chimique dans un milieu poreux peuvent être classés en trois grandes catégories (Condom, 2000) :

- les modèles **déterministes mécanistes** : permettent la prise en compte du couplage de plusieurs phénomènes. Ils offrent la possibilité d'étudier les interactions

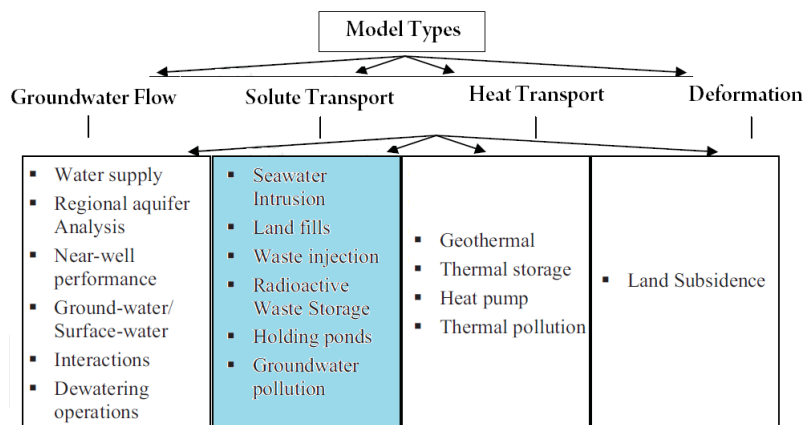


FIGURE 4.1 – Types of ground-water models and typical applications (Sinha, 2005)

entre les phénomènes ou la sensibilité de ceux-ci par rapport à un paramètre ou une variable du milieu.

- les modèles **déterministes fonctionnels** : utilisent un nombre plus réduit de paramètres mais ne peuvent être utilisés avec un objectif d'étude des processus.
- les **modèles stochastiques** : sont très spécifiques aux conditions d'étude et difficilement transférables, sans caractérisation supplémentaire, à un milieu différent.

4.2.1 Modèle de transport réactif (Modèle hydrogéochimique)

Ce sont des modèles couplant les phénomènes de transport de masse aux réactions géochimiques : sorption d'un polluant sur une surface solide et phénomènes redox contrôlant la dégradation d'un polluant organique. Le transport réactif se réfère aux mouvements des solutés qui réagissent entre eux et avec la phase sol. Les données d'entrée incluent les sorties de flux d'eau et des modèles de transport conservatif, mais aussi l'équilibre constant des réactions (bases de données chimiques) et les paramètres contrôlant la cinétique des réactions. Les sorties du modèle incluent les concentrations des espèces chimiques, les taux de réaction, etc. (Carrera et Mathias, 2010).

La méthode à "deux pas" qui consiste à résoudre de façon alternée les phénomènes de transport et les phénomènes géochimiques. Cela ne requiert aucune itération. Le couplage consiste, en une réactualisation de la concentration d'une espèce en solution, dans un des deux modèles, par la valeur obtenue à l'issue de la convergence dans l'autre modèle. L'autre méthode, à "un pas", consiste à résoudre simultanément les équations de transport et les équations géochimiques. Le couplage est réalisé par l'introduction dans l'équation de transport d'un terme puits-source calculé par le modèle géochimique. L'équation de transport de solutés devient alors fortement non-linéaire, ce qui requiert un processus itératif pour atteindre la convergence. Les deux modèles fonctionnent alors sur un pas de temps commun, qui peut être ajusté en fonction du module le plus contraignant. Cette option est beaucoup plus conforme à la réalité.

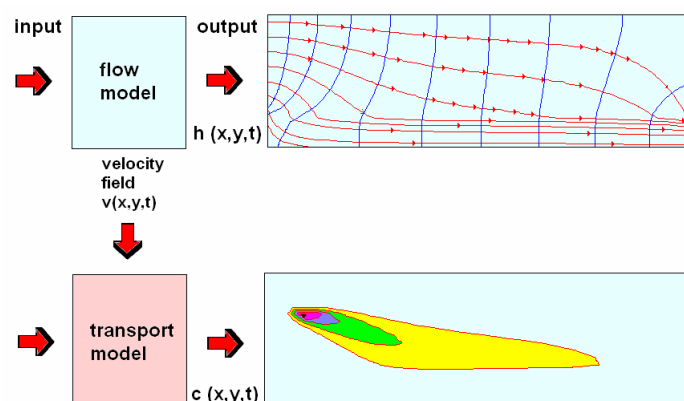


FIGURE 4.2 – Relation between Groundwater Flow and Solute Transport Models(Rausch, 2009)

4.2.2 Modèle de transport non-réactif

Les modèles mécanistes de transport offrent la possibilité de simuler le transfert d'eau et le transport de solutés dans un milieu non-réactif et non-saturé en eau à partir des équations de Richards et de convection-dispersion. Ces modèles peuvent tenir compte de la fraction d'eau immobile observée dans des milieux structurés en intégrant une classe d'eau où les transferts ne se font que par diffusion (Gaudet, 1978). Cela requiert la détermination de paramètres supplémentaires par rapport à ceux de l'équation de convection dispersion : la proportion d'eau immobile et le coefficient de transfert entre les deux phases.

4.2.3 Modèle géochimique

Les modèles géochimiques sont conçus pour calculer les transferts de masse entre phases solide et liquide (précipitation/dissolution, échanges cationiques, réactions d'oxydo-réduction). Ces réactions hétérogènes peuvent être formalisées selon des lois d'équilibre (formalisme statique) ou de cinétique (Condom, 2000). Ces modèles sont basés sur les relations d'équilibre (lois d'action de masse) et sur la réversibilité des réactions. Ces modèles dits "statiques" où les équilibres sont traduits par des coefficients de partage de l'élément entre la solution et la phase solide et déterminés empiriquement. Les équilibre chimiques peuvent aussi être fondés sur des lois thermodynamiques et sur l'Approximation d'Equilibre Local (AEL), qui supposent que la vitesse des réactions géochimiques est suffisamment rapide par rapport à la vitesse d'autres mécanismes, pour être considérée comme infinie. La résolution numérique des formalismes qui en découlent est simple.

L'hypothèse d'équilibre entre phases est une hypothèse forte qu'il convient de vérifier dans les milieux étudiés, aux échelles de temps approchées. La multiplicité des résultats disponibles sur la cinétique des réactions de précipitation et dissolution de minéraux montre l'intérêt d'introduire des formalismes cinétiques (état dynamique) dans les modèles numériques. Les modèles qui intègrent une cinétique de réaction sont dits "dynamiques". La vitesse de réaction est indexée sur la quantité initiale de minéral qui se dissout pour atteindre l'équilibre le plus rapidement possible (Hegelson, 1968). D'autres, intègrent des formalismes cinétiques thermodynamiques qui requièrent la détermination des états d'équilibre.

4.3 Modélisation hydrogéochimique

4.3.1 Modèle conceptuel

L'objectif d'un modèle est de traduire un fonctionnement par des formalismes, c'est le **modèle conceptuel**. Le calage et la validation s'en suivront. Un modèle conceptuel est l'ensemble des figures et hypothèses mentales que nous construisons du système et les processus qui s'y déroulent. La finalité est de simplifier les formalismes du système suffisamment afin de produire une solution facile. Le point de départ dans la construction est l'information sur le système à modéliser (Frind, 1996). En effet, un modèle conceptuel hydrogéochimique comprend les paramètres suivants, comme illustrée dans la figure 4.3 (Carrera, 2010, Molson, 2014) :

- Structure géologique : sols, dépôts meubles, roc, géométrie, épaisseurs, minéralogie, failles, fissures, hétérogénéités ;
- Système hydrogéologique : taux et directions d'écoulement, structure hydrogéologique, contexte régionale, propriétés physiques : conductivité hydraulique, porosité, masse volumique, climat (T, P, ETP), puits de pompage, eau de surface ;
- Système hydrogéochimique : hydrogéochimie naturelle, contaminants, phases (liquide, solide, gaz), mobilité, solubilité, toxicité, réactions géochimiques (spéciation, précipitation, dissolution), réactions biologiques (biodégradation) ;
- Méthodes de caractérisation, échantillonnage ;
- Méthodes de protection, réhabilitation des aquifères ;
- Processus : advection, diffusion, dispersion, sorption, décroissance, échange de masse ;
- Modélisation analytique, numérique.

Un problème commun est le manque de données de suivi et de surveillance pour le calage du modèle (Wels, 2012) mais aussi des erreurs dans les mesures (Frind, 2002). Un panache de pollution peut prendre plusieurs années ou décennies avant qu'il migre dans l'aquifère et peut être utilisée pour le calage du modèle. Pendant la conceptualisation, le modélisateur devrait passer en revue des données de qualité d'eau souterraine actuelles et anciennes pour déterminer si des données sont disponibles pour calibrer le modèle de transport de contaminant.

4.3.2 Calage et validation en régime permanent

On peut parler de validation que lorsque le modèle conceptuel traduit une bonne représentation du processus observé dans le système réel (Wels, 2012). Il consiste à assurer que les équations algébriques ont été correctement résolues et que le code fonctionne sans erreurs (Frind, 2002). Cette validation est précédée par l'étape de calage du modèle qui consiste à intégrer les caractéristiques de structure du milieu étudié dans les formalismes du modèle. La validation, consiste alors, sur cette base de calage, à vérifier la pertinence des processus, dont le formalisme général est indépendant du milieu étudié, par comparaison entre calculs et observations in situ. Les phases d'identification des processus à modéliser et de paramétrisation de ceux-ci rendent la validation très spécifique au milieu étudié (Mangold, 1991).

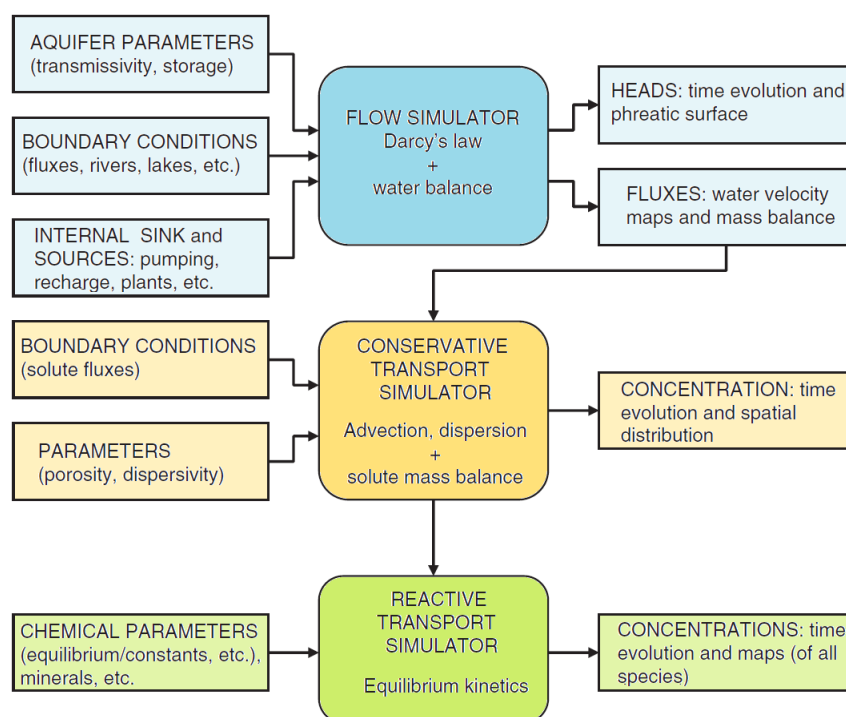


FIGURE 4.3 – A groundwater flow model involves using a flow simulator to take aquifer parameters, boundary conditions and internal sink and sources as inputs and obtain heads and water fluxes as output. Water fluxes are used in conservative transport models, together with porosity, diffusivity and solute mass inflows, to yield the time evolution and spatial distribution of inert tracers (Carrera et al, 2010)

Le modèle de transport de soluté nécessite donc des connaissances approfondies sur le domaine des écoulements d'eau souterraine, à travers l'établissement d'un modèle hydrodynamique. Ce dernier doit être d'abord calibré. L'utilisation d'un modèle hydrodynamique calibré est une exigence pour le fonctionnement du modèle de transport de soluté. Cependant, l'utilisation d'un modèle de flux calibré n'implique pas que le modèle de transport de soluté soit calibré à son tour. Dans une étape ultérieure, le modèle de transport de soluté est calibré en utilisant les concentrations de soluté observées (distribution spatiale et/ou tendance temporelle). Les paramètres de transport (porosité effective, dispersivité et les paramètres de transport réactif) peuvent seulement être calibrés en essayant de faire correspondre les distributions spatiales et/ou temporelles simulées et observées du soluté (Wels, 2012).

L'ajustement de certains paramètres devrait obéir à une stratégie de calage. Ainsi, pour caler un modèle de transport, il est préférable de faire une résolution de l'écoulement assez grossière dans un premier temps car le champ de perméabilité devra être affiné progressivement en tenant compte à la fois de l'écoulement et du transport. Si une zone de K est modifiée en l'augmentant, celle-ci va drainer une partie de l'eau de l'ensemble du modèle et modifier l'ajustement réalisé précédemment sur une autre zone (Atteia, 2011). Mais, seulement, quelques paramètres devraient être ajustés afin de préserver l'unicité des résultats. La combinaison de plusieurs paramètres est déconseillée car elle aboutit généralement à une solution numérique non-unique. La non-unicité indique l'insuffisance de données et nécessite, pour y remédier, l'acquisition de nouvelles données de terrain ou de labo pour améliorer le calage (Frind, 2002). Les paramètres concernés par le calage sont (Elango et al., 2005) : charges hydrauliques, direction des flux d'eau souterraine, bilan de

masse, concentrations des contaminants, taux de migration des contaminants, directions de migration (transfert) et taux de dégradation. Si le modèle du transport n'est pas calibré, la documentation du modèle justifiera la sélection des paramètres de transport de soluté. Une analyse de sensibilité détaillée devrait être complétée pour évaluer l'influence des incertitudes des paramètres de transport de soluté sur des prédictions de transport. Le manque d'un calage performant du modèle introduit des incertitudes dans les prédictions dans le transport et le déplacement du soluté dans l'aquifère.

Le calage d'un modèle de transport fournit donc un aperçu perspicace, non seulement sur le transport de soluté, mais aussi sur l'écoulement des flux d'eau souterraine. Par exemple, la distribution spatiale d'un soluté peut indiquer la présence d'une chaîne de forte perméabilité (ou une barrière pour couler) qui n'a pas été incluse dans le modèle hydrodynamique. Le calage exige le recalage du modèle hydrodynamique et parfois même un changement du modèle conceptuel. Le calage couplé d'un modèle de flux et d'un modèle de transport de soluté augmente significativement la confiance dans les prédictions des modèles tant de flux que du transport.

4.3.3 Simulations, prédictions et incertitudes

4.3.3.1 Simulations et prédictions

La modélisation permet de simuler les variations spatiales et temporelles des flux hydrogéochimiques. L'influence de l'occupation des sols (Pollution agricole), le changement climatique (Scénarios de recharge), l'évolution démographique (Rejets urbains) et l'expansion du tissu industriel (Rejets industriels) sur la composition chimique en nutriments des eaux d'écoulement sont à prendre en considération dans les prédictions.

L'introduction de perturbations de l'occupation du sol affecte de façon significative la composition en nutriments. Ainsi, le remplacement de toutes les surfaces cultivées par des forêts conduirait à diminuer les concentrations en nitrates, en matières en suspension et en phosphore total d'un facteur variant de 5 à 1,5. Le changement climatique, de son côté, peut être introduit dans la modélisation hydrochimique et se base sur les prédictions climatiques à moyen et long terme. Cette approche montre que l'exportation des éléments en solution peut être simulée par une modélisation relativement simple. La formulation des prédictions implique une conceptualisation à part. Les changements dans les conditions hydrogéochimiques ou de géométrie des flux devraient être incorporés dans le modèle. La plupart des modèles sont donc construits pour étudier la réponse du milieu aquifère aux divers scénarios alternatifs (Carrera et Mathias, 2010).

Dans le cas de sites pollués, la concentration des polluants à la source peut varier dans le temps, des variations de concentration à la source sont calculées. Comme l'EAD est linéaire, la solution pour une injection sous forme d'une série de créniaux peut être obtenue par la superposition de solutions correspondant à chaque créneau, lequel est caractérisé par une durée et une concentration déterminées, pour un créneau de concentration c_i , émis entre le temps 0 et τ . Afin de vérifier la qualité d'une simulation, il est nécessaire de valider le bilan de matière. Comme la solution est itérative et liée au critère de convergence, le bilan entrée/sortie n'est pas toujours nul. L'erreur globale doit être au moins inférieure à 0.001% (Atteia, 2011).

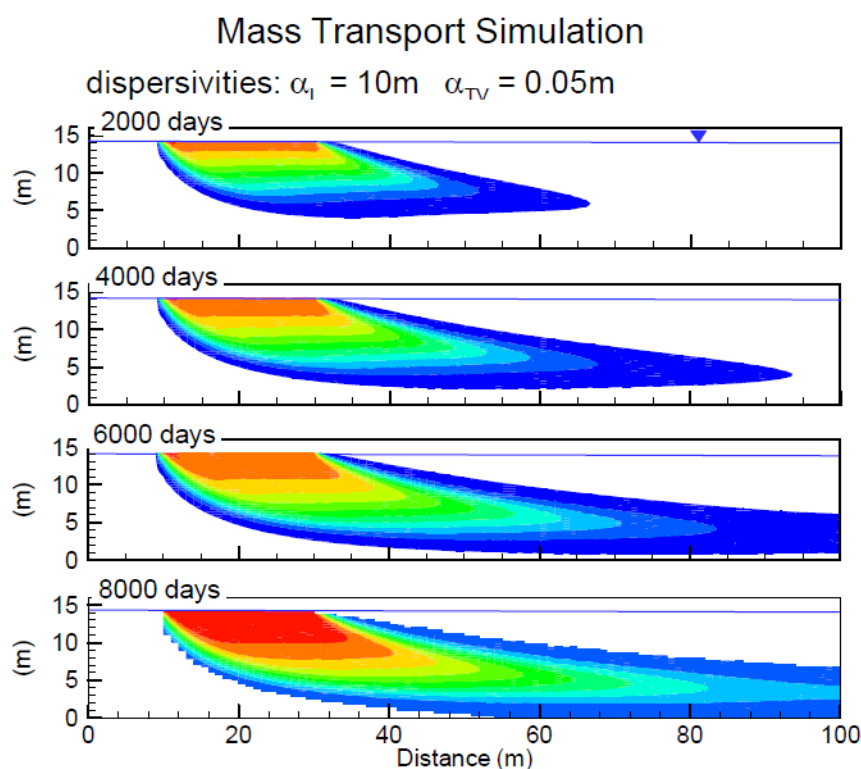


FIGURE 4.4 – Modèle de transport de masse et d'évolution du panache de pollution dans le temps (Molson, 2014)

Lorsqu'on dispose de deux panaches mesurés à des dates différentes, ou si la date de début de la contamination de la nappe est connue, un calage précis à plusieurs dates permettra d'envisager des prévisions. En revanche, en présence d'un seul repère temporel, aucune prévision dans le temps ne peut être envisagée. On est parfois amené à modifier l'ensemble des perméabilités ou de la porosité efficace. La porosité joue un rôle dans le calcul des vitesses de pores, le même rôle que le facteur multiplicatif des perméabilités (Atteia, 2011) et influencera considérablement le déplacement du panache étudié. Une zone de faible perméabilité "repousse" l'écoulement alors que pour une zone de forte perméabilité, l'écoulement est important.

4.3.3.2 Exemple de simulations du benzène dans la vallée du Garon (France)

La vallée alluviale du Garon est orientée Nord-Sud. Sa largeur est kilométrique et parfois étroite. Au sud (Grigny), elle s'élargit et la rivière conflue avec le Rhône. Son système aquifère est constitué par un ensemble lithologique grossier issu de l'alluvionnement fluvio-glaciaire et des alluvions récentes. La puissance du remplissage est de plusieurs dizaines de mètres. Il existe des possibilités de contamination des captages AEP dans la vallée. Une contamination accidentelle à proximité de la zone des périmètres de protection et des cours d'eau, une contamination chronique des sols due au trafic routier, une contamination saisonnière due au salage et enfin une contamination suite au rejet des eaux pluviales de chaussées, après traitement (DRERA-CETEL, 2005).

L'injection du benzène se situe en surface de sol, au niveau d'un point qui se situe dans la zone d'influence du captage P5, pendant 1 journée. La figure 4.5 représente cette zone

de capture. Les isolignes sont des lignes d'égale probabilité. Toute la superficie comprise dans l'isoprobabilité 10% représente la zone de capture du captage AEP ; sur cette surface, 90% des eaux arrivent au puits. Le comportement à la source, dans la zone non saturée, est représenté à la figure 4.6. On suppose une contamination en été et une contamination en hiver. Le transfert du benzène depuis la surface jusqu'au toit de la nappe est présenté de deux manières différentes : au moyen d'isolignes ($C/C_0 = 50\%$, 10% , 5% , 1% , 0.5% , 0.1% et 0.01%), et par une isoligne particulière représentant $1 \mu\text{g/l}$ de benzène si l'on suppose que la concentration d'injection à la surface du sol est la solubilité, soit 1750 mg/l . Les 2 figures sont similaires. La contamination se résorbe. Mais, si l'on suppose une concentration seuil de $1 \mu\text{g/l}$ pour le benzène, environ 2800 jours après la contamination en été et 1000 jours après la contamination en hiver, on observe une contamination résiduelle légèrement au dessus du seuil ($3 \mu\text{g/l}$ si l'injection à lieu en hiver, à peine moins en été), qui atteint la nappe. Avec cette hypothèse, il existe une concentration résiduelle qui atteint l'aquifère.

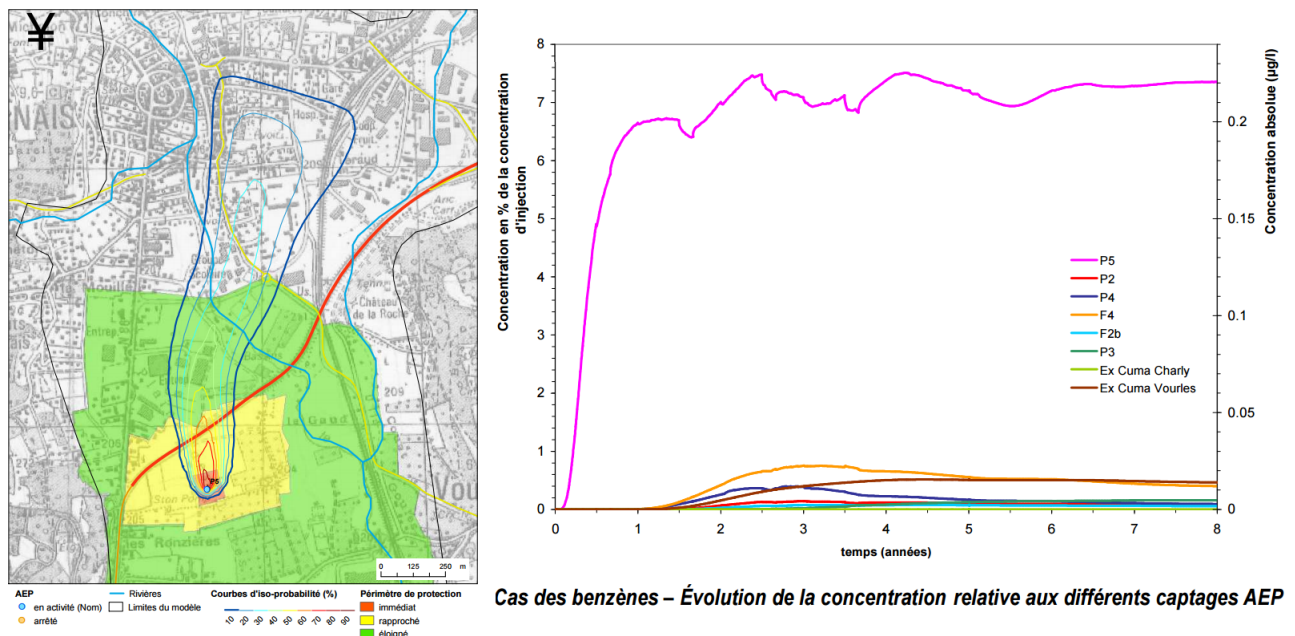


FIGURE 4.5 – Zone de capture du puits AEP P5

Le panache de contamination 10 années après l'arrivée dans la zone saturée et sur la base de la solubilité du benzène de 1750 mg/l , la concentration au toit de la nappe est de $3 \mu\text{g/l}$. On aboutit au niveau du captage P5 à une concentration inférieure à $1 \mu\text{g/l}$. La concentration au captage est sous la norme eau potable admissible. Pour les autres captages (figure 4.5), la concentration est encore plus faible, il est possible de mettre en évidence qu'un accident faisant intervenir une essence de type automobile peut générer une contamination locale de la nappe. Les différents captages AEP, P5 y compris, ne semblent pas touchés par la contamination.

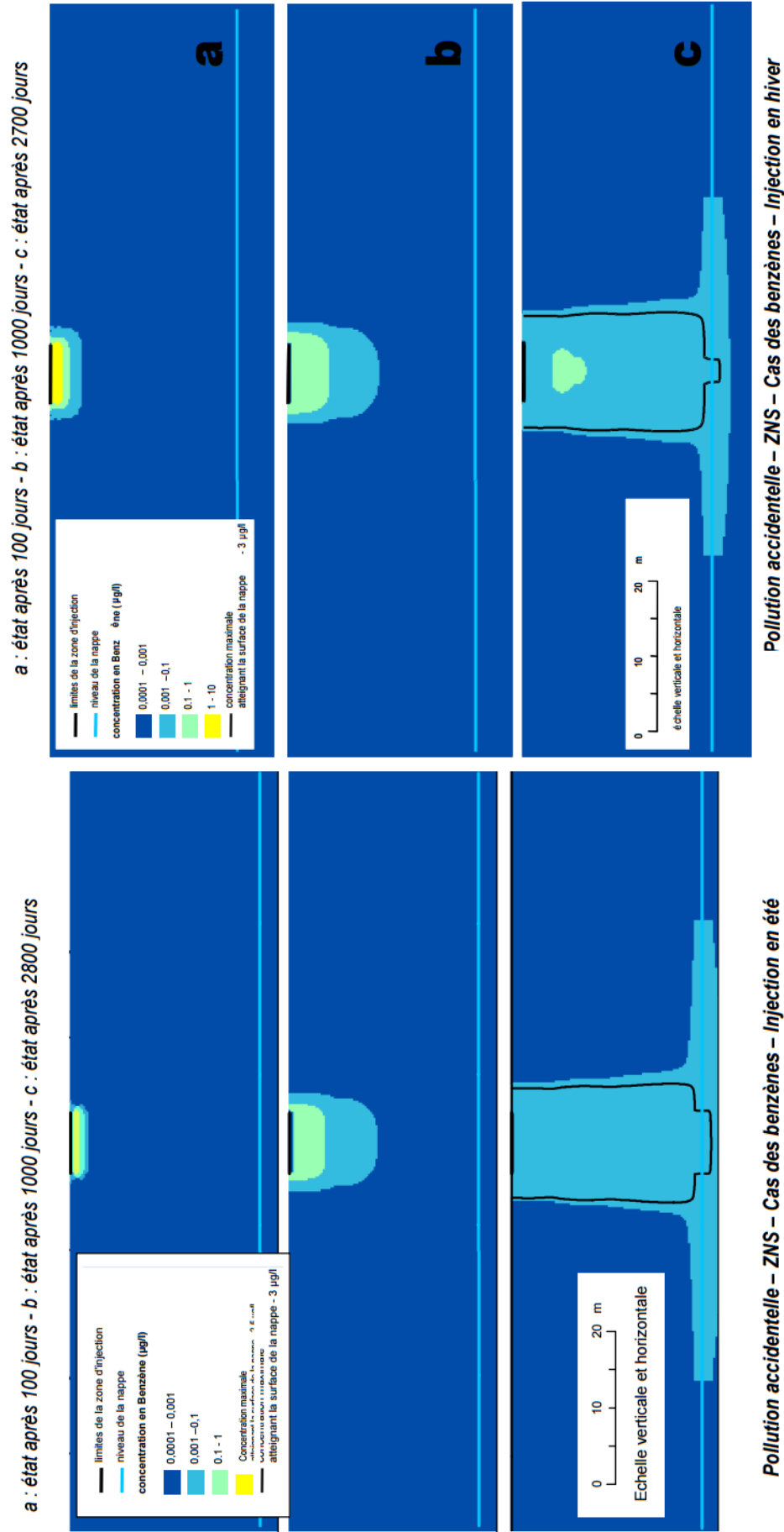


FIGURE 4.6 – Cas d’une pollution accidentelle au benzène dans la vallée du Garon

4.3.3.3 Incertitudes dans les prédictions futures

Les prédictions dans le transport de soluté portent plus d'incertitude que la prédiction des écoulements d'eau souterraine pour les raisons suivantes (Wels, 2012) :

- Les paramètres de transport de soluté (porosité efficace, dispersivité et paramètres de transport réactif) ne peuvent pas être mesurés directement sur terrain ; encore, leur mesure à l'échelle du laboratoire (expériences de colonne) ne peuvent pas être directement applicables à l'échelle de terrain en raison de l'effet d'échelles et/ou des conditions géochimiques différentes ;
- La seule méthode fiable pour déterminer les paramètres de transport est à travers le calage du modèle. Mais, ce calage n'est pas souvent possible à cause d'un manque de données, en particulier pendant les premiers stades du projet ;
- Le transport de soluté est fortement influencé par les hétérogénéités du milieu (macro-dispersion), en particulier dans les milieux fracturés ; même avec la mise en oeuvre de forages et de tests hydrauliques, l'incertitude dans les directions d'écoulements préférentiels demeurera (socle fracturé) ;
- La plupart des solutés sont influencés par les réactions géochimiques qui peuvent être complexes et difficiles à représenter par un modèle mathématique simple et être inclus dans le modèle de transport de soluté ;
- Le transport de soluté est fortement influencé par "le terme source", c'est-à-dire la concentration et le temps de sortie d'un polluant à partir d'une source de contamination. Cependant, le terme source est souvent contrôlé par des processus géochimiques (oxydation de sulfure et réactions de précipitation/dissolution dans les déchets miniers) qui doivent être évalués en utilisant des modèles géochimiques ;
- Le transport de soluté est un processus lent, avec des prédictions pour des projets miniers couvrant souvent des décennies et des siècles ; ces délais ajoutent l'incertitude supplémentaire en ce qui concerne des conditions futures (utilisation future d'eau souterraine et changement climatique).

Ces incertitudes devraient être évaluées dans une analyse de sensibilité approfondie, laquelle, devrait inclure une discussion qualitative de toutes les incertitudes dans des prédictions de transport de soluté et une évaluation quantitative d'incertitudes clés, y compris la sensibilité dans les prédictions de la qualité de l'eau à l'incertitude dans la macro-dispersion et l'incertitude dans des contrôles géochimiques. Des hypothèses prudentes devraient être utilisées, en particulier pendant les premiers stades du projet. Des hypothèses non-conservatives (haute dispersivité, sorption) devraient seulement être utilisées s'il y a évidence du site de projet pour supporter ceux-ci.

4.4 Présentation des bases de données

Les bases de données nécessaires à la construction d'un modèle hydrogéochimique sont résumées dans la figure 4.7.