

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Thèse de Doctorat

Présentée à l'Université de Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de : Génie Civil et d'Hydraulique

Par : **GHERIS Abderrahim**

Les sols contaminés : modélisation et prédiction du transfert des particules dans un aquifère (Cas de la ville de SOUK AHRAS)

Sous la direction de : **Prof. MEKSAOUINE Mohamed**

Soutenue le **28 Novembre 2011**

JURY

Prof : GUENFOUD Mohamed	Université de Guelma	Président
Prof : BENMALEK M/Larbi	Université de Guelma	Examineur
Dr : MANSOURI Rachid	Université de Guelma	Examineur
Dr : DJEBBAR Yacine	Université de Souk Ahras	Examineur
Dr : SID Madani	Université de Souk Ahras	Examineur
Prof : MEKSAOUINE Mohamed	Université d'Annaba	Directeur de Thèse

2011

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ظهر الفساد في البر و البحر بما كسبت أيدي الناس ليذيقهم بعض الذي عملوا لعلهم يرجعون﴾

صدق الله العظيم , قران كريم - الروم- آية [40-41]

A ma mère

Nous devons envisager l'état présent de l'univers comme l'effet de son état antérieur et comme la cause de celui qui va suivre. Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome ; rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux.

Pierre-Simon Laplace, 1814.

Personne ne peut imaginer que deux gaz contenus dans un récipient et initialement séparés, puissent se mélanger et à nouveau se séparer au bout de quelques jours, puis se mélanger encore, et ainsi de suite. Au contraire, on peut trouver un temps énormément long comparé à la puissance de dix de la puissance de dix de la puissance de dix d'une année, au bout duquel on constaterait une séparation des gaz. Il faut reconnaître que cela équivaut à ne jamais se produire.

Ludwig Boltzmann, 1898.

Une cause très petite, qui nous échappe, détermine un effet considérable que nous ne pouvons pas ne pas voir, et alors nous disons que cet effet est dû au hasard. Mais, lors même que les lois naturelles n'auraient plus de secret pour nous, nous ne pourrions connaître la situation initiale qu'approximativement. Si cela nous permet de prévoir la situation ultérieure avec la même approximation, c'est tout ce qu'il nous faut : nous dirons que le phénomène a été prévu, qu'il est régi par des lois. Mais il n'en est pas toujours ainsi, il peut arriver que de petites différences dans les conditions initiales en engendrent de très grandes dans les phénomènes finaux.

Henri Poincaré, 1908.

La théorie de l'entropie croissante de Boltzmann, postulant que les systèmes physiques passent d'un état ordonné à un état désordonné, impliquait une direction du temps, en contradiction flagrante avec la physique newtonienne qui n'avait pas, elle, de direction du temps (...). Certains de ses collègues la rejetèrent parce que, justement, elle semblait contredire la physique newtonienne dans laquelle, si vous connaissez le présent de l'état d'un système donné, vous pouvez prédire aussi bien son passé que son futur.

Grégory Chaitin, 2002.

Remerciements

Remerciements

Ce travail de thèse à été réalisé au sein du laboratoire de recherche INFRARES du centre universitaire de SOUK AHRAS. Il à été réalisé après cinq années de recherches menées grâce aux collaborations de la direction de l'usine de production des peintures de SOUK AHRAS, le Centre National de Toxicologie à Alger et le laboratoire de toxicologie du CHU d'Annaba.

J'exprime ma gratitude à Mr, NOIDDRIA. H qui n'à pas hésité à me faire confiance pour accéder aux différentes installations de l'usine et de participer au prélèvement des échantillons l'intérieur de l'unité ENAP.

J'ai eu l'honneur d'avoir comme directeur de thèse le Pr. MEKSAOUINE.M Je lui suis très reconnaissant de m'avoir encouragé tout le long de la préparation de la ce travail.

Je remercie également le Dr. DJEBBAR.Y directeur du laboratoire INFRARES, Dr. SID. M chef d'équipe géotechnique du laboratoire INFRARES, pour avoir accepté de prendre en considération l'acquisition du logiciel visuel MODFLOW dans le cadre du laboratoire INFRARES.

Je remercie vivement le personnel des différents laboratoires qui m'à aidé pour la réalisation des différents essais physico chimiques, en particulier le Dr. MESSAOUDENE. A laboratoire de toxicologie du CHU d'Annaba ainsi que le Dr. MEHISS du CNT d'Alger.

Je profite pour remercier tous les amis avec lesquels j'ai partagé des merveilleux moments tout au long de ces cinq années.

GHERIS Abderrahim

Novembre 2011

Résumé

Les sols contaminés : modélisation et prédiction du transfert des particules dans un aquifère (Cas de la ville de SOUK AHRAS)

Résumé

La rareté de l'eau a toujours constitué un élément dominant la vie d'aujourd'hui, ce travail décrit comment on peut protéger nos ressources limitées en eau souterraine. La compréhension des mécanismes de transport de solutés dans un milieu poreux variablement saturé tel que les aquifères, est essentielle afin de répondre aux interrogations concernant l'impact de l'activité humaine industrielle et/ou agricole sur la qualité des eaux souterraines. L'approche choisie repose donc sur la simulation numérique des phénomènes de transport dans les milieux poreux. Afin de réaliser une simulation réaliste, tout modèle géologique ou géotechnique doit être construit en respectant au mieux les particularités de la géométrie réelle du domaine d'étude, tels que les chenaux et les failles. Ce qui engendre en général un maillage élément fini irrégulier sur lequel sont simulés les écoulements des solutés. Pour pallier à ces difficultés, on est amené à recourir aux méthodes d'homogénéisation ou de changements d'échelles. L'approche consiste à construire un modèle équivalent en calculant des paramètres géotechniques effectifs. Le problème du changement d'échelle consiste à déterminer à partir de données ou de caractéristiques locales, les paramètres effectifs d'un milieu intervenant dans une description à plus grande échelle. Cette étape est un problème majeur pour la simulation numérique des écoulements de solutés en formation géologique. Dans ce travail, nous nous intéressons au développement d'un schéma numérique performant pour un modèle d'écoulement ayant des applications dans l'hydrogéologie, l'industrie pétrolière ou tout autre domaine intéressé par les problèmes de pollution des sols. D'une manière plus précise, le problème étudié est modélisé par un système couplé composé d'une équation elliptique (pour l'écoulement) et d'une équation de type diffusion-convection-réaction (pour le transport). Des simulations numériques ont été réalisées sur des problèmes bidimensionnels, confirmant la stabilité et l'efficacité du schéma combiné dans la caractérisation du transport d'un polluant à travers premièrement la zone non saturée et deuxièmement la zone saturée du sous sol d'un site industriel, située dans la ville de Souk Ahras (l'usine ENAP).

Mots clés : Sol contaminé, Simulation numérique, Modèle, Élément fini, Volume fini, Environnement

The contaminated soils: modeling and prediction of particle transfer in an aquifer (Cases of the city of Souk AHRAS)

Summary

The water scarcity has always been a dominant feature of life today, this work describes how to protect our limited groundwater. Understanding the mechanisms of solute transport in variably saturated porous media such as aquifers, is essential to answer questions about the impact of human and/or industrial agriculture activity on groundwater quality. The approach is therefore based on numerical simulation of transport phenomena in the porous mediums. To perform a realistic simulation, every geological model must be built according to the best particularities of the actual geometry of the reservoir, such as channels and holes. This creates an irregular reservoir mesh which are simulated the flow of fluids. To overcome these difficulties, it is therefore necessary to resort to methods of homogenization or changes of scale. The approach is to construct an equivalent model by calculating the geotechnical effective's settings. The problem of changing scaling is to determine from data or local characteristics, the actual parameters of a medium involved in a description on a larger scale. This step is a major problem for the numerical simulation of flows of fluids in geological formations. This work is intended for the development of a numerical method to simulate flows and solute transport in multiphasical porous medium taking into consideration the interaction of solid/solute. More precisely, the studied problem is modeled by a coupled system composed of an elliptical equation (for the flow) and an equation convection–diffusion–reaction (for the transfer). Numerical simulations were realistic for two-dimensional problems confirming the stability and efficiency of the combined scheme in the characterization of a pollutant transport through an unsaturated zone and second in saturated zone in the basement of an industrial site, located in the town of Souk Ahras (ENAP-factory).

Keywords: Contaminated soil, Numerical simulation, Model, Finite element, Finite volume, Environment.

التربة الملوثة: محاكاة ونبوءات طريقة تنقل الجزيئات الملوثة عبر الوسط المائي للتربة (دراسة حالة مدينة سوق أهراس)

ملخص:

ندرة المياه كانت ولا زالت دائما السببة الأهم والغالبة في حياتنا اليومية, هذا العمل يوضح كيفية حماية المياه الجوفية المحدودة. إن فهم آليات تنقل المواد المذابة و الملوثة عبر الوسط المسامي لتربة لها أهمية في فهم تأثير النشاط البشرى كان صناعي أو زراعي على نوعية المياه الباطنية. الطريقة المتبعة إذا تعتمد على محاكاة ظواهر تنقل الملوثات عبر الوسط المسامي للتربة. لتحقيق محاكاة ذات وقية, كل نموذج جيولوجي كان أو جيوتقني لبدا أن يينا بكيفية توفر أفضل الميزات الهندسية الحقيقية الخاصة بالدراسة, مثل الثقوب و النتوءات. هذا ينتج عنه بصفة عامة شبكة عناصر محدودة غير منتظمة تستعمل في المحاكاة, للتغلب على هذه الصعوبة فمن الضروري اللجوء إلى أساليب التجانس أو تغيرات في حجم المقاسات. هذه الطريقة تعتمد أساسا على إنشاء نموذج بديل يعتمد على حساب المعاميلات و الخصائص الجيوتقنية الفعلية. بالنسبة لطريقة تغير الأحجام فهي تعتمد على وصف نظام أوسع بواسطة استغلال خصائص محدودة و محلية. هذه الكيفية تعتبر مشكلة أساسية لمحاكاة تنقل الملوثات عبر التشكيلات الجيولوجية. يعنا هذا العمل بتطوير طريقة رقمية للبرمجة تهتم بمحاكاة تدفق السوائل المحملة بالمواد المذابة *solute*, عبر النظام المسامي المتعدد الوسائط للتربة. مع الأخذ بعين الاعتبار التفاعل الكيميائي بين الوسط الصلب و الوسط السائل. وبمعنى آخر, تتم دراسة المسألة المطروحة *Problem* عبر وضع نظام معدلات حسابية مدمجة *combine scheme* يتكون من معادلات أهليجية *elliptique* (تعبّر عن تدفق السوائل) و معادلات من نوع *diffusion-convection-reaction* (تعبّر عن تنقل المواد المذابة). في الأخير, من أجل إثبات مدا فاعلية و كذا كفاءة النظام المزودج, نقوم بسلسلة تطبيقات علي أمثلة ثنائية الأبعاد من أجل وصف و محاكاة تنقل الملوثات عبر المنطقة الغير مشبعة بالمياه من التربة الباطنية *unsaturated zone* للموقع صناعي.

كلمات مفتاحية: تربة ملوثة, محاكاة رقمية, نموذج, عناصر محدودة, أحجام محدودة, بيئة.

Table des matières

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	2
Abstract	3
Table des matières	5
Liste des figures, photos et tableaux	10
Liste des symboles	15
Introduction générale	19
I Notion d'écoulement d'eau dans les milieux poreux	23
1. Introduction.....	23
1.1. Théorie de la continuité.....	23
2. La porosité et la circulation de fluides.....	24
2.1. Porosité cinématique.....	24
2.2. Masse volumique sèche.....	26
2.3. La teneur en eau volumique.....	26
2.4. Equation de mouvement : lois de Darcy.....	26
3. Conductivité hydraulique.....	27
3.1. Relations $\theta(h)$ et $K(h)$	27
3.1.a. Relation teneur en eau / potentiel de pression.....	28
3.1.b. Relation conductivité / potentiel de pression.....	28
3.2. Modèle d'écoulement monophasique saturé/non saturé.....	29
4. Hétérogénéité physique des milieux poreux.....	30
4.1. Hétérogénéité du milieu naturel.....	30
4.2. Impacts de l'hétérogénéité sur les flux d'eau.....	30
5. Description de l'hétérogénéité (étude bibliographique).....	31
5.1. Approche géostatistique.....	31
5.2. Réalisation d'un champ de perméabilité hétérogène.....	33
6. Changement d'échelle et homogénéisation.....	34

6.1. Concept d'homogénéisation.....	34
6.2. Perméabilité effective dans les milieux poreux hétérogènes.....	34
7. Conclusion.....	35
II La migration des contaminants dans les sols	36
1. Introduction.....	36
2. Qu'entend-on par "éléments en solution" ou solutés ?	36
3. Les mécanismes hydrodynamiques du transfert des contaminants dans les sols.....	37
3.1. La convection (advection).....	38
3.2. La dispersion hydrodynamique.....	38
3.2.1.a. La diffusion moléculaire.....	39
3.2.2.b. La dispersion mécanique.....	39
3.2.3. La dispersivité longitudinale, étude bibliographique.....	40
3.3. L'équation de convection-dispersion classique, modèles de transfert.....	43
3.3.1. Transport conservatif.....	43
3.3.2. Transport non conservatif.....	44
3.3.3. Convection par rapport à la dispersion.....	45
3.3.4. Diffusion par rapport à la dispersion.....	45
III Classification et description des réactions chimiques contrôlant les interactions sol-contaminant	47
1. Introduction.....	47
2. Définition (étude bibliographique).....	47
3. Réaction rapide et/ou lente.....	49
3.1. Hystérésis de la cinétique et le pseudo irréversible.....	50
4. Classification et modélisation des isothermes.....	52
4.1. Les quatre principaux types d'isothermes.....	52
4.1.1. L'isotherme type "C".....	52
4.1.2. L'isotherme type "L".....	52
4.1.3. L'isotherme type "H".....	53
4.1.4. L'isotherme type "S".....	53
5. Modèles mathématiques.....	54
5.1.1. Isotherme linéaire, réaction réversible.....	54
5.1.2. Isotherme non linéaire de Langmuir.....	54

5.1.3. Isotherme non linéaire de Freundlich.....	56
5.2.1. Modèle linéaire.....	58
5.2.2. Modèle d'adsorption bilinéaire ou cinétique de Langmuir.....	58
5.2.3. Modèle réversible non linéaire ou cinétique de Freundlich.....	58
6. Comment choisir parmi tant de modèles?.....	59
7. sorption et transport.....	60
8. Méthodes développées pour l'étude du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu.....	61
8.1. Sorption non linéaire à l'équilibre.....	61
8.2. Interaction sol contaminants dans un milieu multiphasique (formulation générale).....	62
9. équation gouvernante et modèle mathématique.....	64
IV Modélisation mathématique et numérique du transfère en milieu poreux	66
1. Introduction.....	66
2. Conditions aux limites et conditions initiales.....	66
2.1. Cas du modèle de l'écoulement.....	67
2.2. Cas des modèles de transfert.....	68
3. Modèle mathématique.....	68
4. Etude bibliographique sur les méthodes numériques de modélisation.....	70
4.1. Maillage dual dans le cas structuré.....	72
4.2. Maillages duals dans le cas non structuré.....	74
4.3. Schémas volumes finis pour une équation hyperbolique.....	75
4.4. Schémas volumes finis pour une équation elliptique.....	79
4.5. Schémas volumes finis pour une équation de convection-diffusion.....	80
5. Schéma combiné éléments finis mixtes-volumes finis.....	81
5.1. Notations et discrétisation.....	82
5.2. Discrétisation par EFM de l'écoulement.....	84
5.3 Discrétisation par VF de l'équation de la concentration.....	85
5.3.1 Flux de convection.....	86
5.3.2 Flux de diffusion.....	86
V Définition du contaminant étudié	89
1. Définition.....	89
2. Contaminants étudiés.....	90

2.1. Le plomb.....	90
2.1.1 Problème environnemental du plomb.....	90
2.1.2. Propriété physico-chimique du plomb.....	91
2.1.3 Comportement géochimique du plomb.....	92
2.2 Le Cadmium.....	92
2.2.1 Problème environnemental du Cadmium.....	93
2.2.2 Propriété physico-chimique du Cadmium.....	93
2.2.3 Comportement géochimique du Cadmium.....	94
2.3 Le Chrome.....	94
2.3.1 Problème environnemental du chrome.....	95
2.3.2 Propriété physico-chimique du chrome.....	96
2.3.3 Comportement géochimique du chrome.....	96
2.3.3.1 Le chrome (III).....	96
2.3.3.2 Le Chrome (VI).....	97
VI Site et sols étudiés	98
1. Situation géographique et climatique.....	98
2. Aperçu hydro climatique.....	98
3. Aperçu géologique.....	99
4. Caractéristiques générale du site d'étude.....	99
4.1 Profile locale du site.....	99
4.2 Profile géotechnique du sol.....	103
5. Caractéristiques physique du sol.....	103
5.1 Analyse granulométrique.....	105
6. Profile globale du site d'étude.....	106
VII Identification des paramètres chimiques et de réactivités du contaminant	112
1. Introduction.....	112
2. Matériels et méthodes.....	112
2.1 Analyse de potabilité des eaux.....	112
2.3 Dosage des métaux lourd (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) dans le sol.....	113
3. Détermination du coefficient de répartition Kd (méthode tube à essai).....	115
3.1 Isothermes d'adsorption du Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} sur le sol.....	116

4. Résultats et discussions.....	116
4.1 Analyse de potabilité des eaux.....	116
4.2 Dosage des miteux lourd (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) dans le sol.....	118
4.3 Estimation des Isothermes d'adsorption du Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} dans le sol.....	118
VIII Simulation numérique du transfert d'eau et de soluté dans les milieux poraux et réponse qualitative du schéma combiné MEFMH/VF	121
1. Introduction.....	121
2. Résolution numérique.....	122
2.1 Schéma EFM hybrides.....	123
2.2 Schéma VF semi-implicite "vertex centred".....	124
3. Choix du domaine à modélisé, maillage, conditions initiales et aux limites.....	125
3.1 Teste 01: test de validation.....	125
3.2 Test 2,3 : simulation de la propagation d'un polluant, transfère à travers la zone non saturée (ZNS).....	128
4. Résultats et discussions.....	131
4.1 Test 1: test de validation.....	131
4.2 Test 2,3: simulation de la propagation d'un polluant.....	133
4.2.1 Evolutions en fonction de l'espace.....	134
4.2.2 Evolutions en fonction du temps.....	135
5. Simulation et prédiction en 3D de la contamination par l'usine ENAP.....	137
5.1 Création et définitions du modèle d'écoulements.....	137
5.1.1 Estimation de la perméabilité effective du milieu.....	141
6. Module II - créations du modèle de transport des contaminants.....	143
7. Résulta de la simulation par le Visual MODFLOW.....	144
Conclusion générale et perspectives future	152
Annexe A1	154
Annexe A2	156
Annexe B1	158
Annexe B2	160
Annexe C	162
Annexe D	164
Référence bibliographique	165

Liste des figures, photos et tableaux

Table des figures

I.1	Les deux types de porosité.....	25
II.1	Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale de la concentration....	38
II.2	Facteurs influençant une dispersion longitudinale à l'échelle du pore.....	40
II.3	Effet du processus d'advection-dispersion sur le comportement d'un panache.....	43
II.4	La convection et la diffusion : les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale.....	44
II.5	Coefficient de dispersion adimensionnel versus le nombre de Peclet.....	46
III.1	Vue schématique du phénomène de l'adsorption (sorption) et de désorption.....	48
III.2	illustration des différents mécanismes de sorption des ions métalliques (Me) sur les minéraux.....	50
III.3	Pseudo-hystérésis de la désorption isotherme comparée avec l'adsorption isotherme.....	51
III.4	Les quatre principaux types d'isotherme.....	53
III.5	Concentration adsorbée vs la concentration en solution.....	56
III.6	Evolution du coefficient de retard local en fonction de la concentration en solution.....	62
IV.1	Domaine de travail.....	69
IV.2	Cellule cell-vertex.....	73
IV.3	Cellule cell-centred.....	74
IV.4	Maillage primal et dual.....	75
IV.5	Cellule vertex-centred.....	75
IV.6	Cellule cell-centred.....	75
IV.7	Discrétisation au temps t^n du champ $u^n(x)$	77
IV.8	Solution du problème de Cauchy sous la condition de stabilité.....	78
IV.9	Cellule ‘‘vertex-centered’’ 2D.....	83
IV.10	Une partie de la cellule ‘‘vertex-centered’’ 3D.....	83

VI.1	Diagramme Ombrothermique de la station météorologique de SOUK AHRAS.....	99
VI.2	Masse volumique apparente sèche et teneur en eau massique en fonction de la profondeur....	104
VI.3	Porosité et teneur en eau volumique en fonction des profondeurs.....	105
VI.4	Courbes granulométriques du sol prélevés.....	106
VI.5	Damier de positionnements des études sol de référence.....	107
VII.1	Variation des paramètres de potabilités sur deux années, SP01 (Annexe A1, A3).....	116
VII.2	Variation des paramètres de potabilités sur deux années, SP03 (Annexe A2, A4).....	117
VII.3	Histogramme de la pluviométrie du site d'étude sur deux années.....	117
VII.4	Isothermes d'adsorption du Plomb, Cadmium et du Chrome sur le 10g de sol.....	119
VII.5	Isothermes d'adsorption du Plomb, Cadmium et du Chrome sur le sol en dessous de 0,44....	119
VIII.1	Test01 : frontières et conditions aux limites.....	126
VIII.2	Test 01 : Maillage dual et primal.....	126
VIII.3	Test 2 : frontière et condition aux limites du domaine d'étude.....	129
VIII.4	Test 02 : Maillage dual et primal.....	130
VIII.5	Forme de la concentration estimée par Visual MODFLOW à 7300 <i>jours</i>	131
VIII.6	Forme de la concentration estimée par FreeFem++ à 7300 <i>jours</i>	131
VIII.7	Test de validation du schéma combiné (EFMH-VF) par rapport au code Visual MODFLOW.....	132
VIII.8	Etat de la concentration on fonction du temps, test 02.....	133
VIII.9	État de la concentration à la surface, test 02.....	134
VIII.10	État de la concentration à une profondeur de 02m, test 03.....	134
VIII.11	État de la concentration à une profondeur de 05m, test 03.....	135
VIII.12	État de la concentration à une position constante $x=05m$, test 03.....	135
VIII.13	État de la concentration à une position constante $x=25m$, test 02.....	136
VIII.14	Position de l'usine par rapport aux points de prélèvements.....	137
VIII.15	Calage de la photo aérienne sur le plan de situation de l'usine (Géo-référence).....	138
VIII.16	Grille et maille du modèle.....	139
VIII.17	Configuration du terrain en 3D.....	140

VIII.18	Répartition spatiale de la perméabilité pour les différentes couches.....	142
VIII.19	Condition au frontière-charge hydraulique.....	142
VIII.20	Élévation du terrain, mode 3D.....	143
VIII.21	Vue tridimensionnelle du potentielle de pression hydraulique.....	144
VIII.22	États de la pollution en fonction du temps et des niveaux (couches).....	146
VIII.23	États de la pollution à traves le temps et l'espace.....	148
VIII.24	États de la pollution (a) au début et (b) à la fin de la simulation, selon le profile longitudinale passent par l'usine.....	149
VIII.25	Trajectoires des particules polluantes (Pathlines).....	150

Table des photos

VI.1	Forage des puits d'eau a l'intérieur de l'usine (profondeur 150m).....	100
VI.2	Positionnements des différents points de prélèvements.....	102
VII.1	Echantillons de sols minéralisés.....	114
VII.2	Le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) 800.....	115
VIII.1	Waterloo airport, USA (Schlumberger, 2009).....	127
VIII.2	Usine de peinture de Souk Ahras, Algérie (Gheris, Meksaouine, 2011).....	127
VIII.3	Vue aérienne de l'usine de production des peintures ville de SOUK AHRAS SP01, SP02, SP03	129

Liste des Tableaux

I.1	Ordre de grandeur des principaux paramètres hydrodynamiques.....	25
I.2	Ordre de grandeur des paramètres caractéristiques de l'hétérogénéité (d'après Gelhar, 1986).....	33
II.1	Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les contaminants.....	37
III.1	Certains modèles classiques d'équilibre de l'adsorption avec des formules analytiques.....	59
III.2	Certains modèles de cinétique classiques d'adsorption / désorption avec des formules analytiques.....	60
V.1	Les différents pigments minéraux.....	89
VI.1	Précipitations annuels de la ville de SOUK AHRAS.....	98
VI.2	Référence des échantillons (Sol), prélevé le premier semestre de 2008.....	100
VI.3	Référence des échantillons (Eau), pour l'année 2007.....	101
VI.4	Référence des échantillons (Eau), pour l'année 2008.....	101
VII.1	Concentration des métaux lourds dans les échantillons prélevés, d'après Annexe B1.....	118
VII.2	Valeurs du coefficient de partage pour le <i>Pb</i> , <i>Cd</i> , <i>Cr</i>	120
VIII.1	Caractéristiques de la source de pollution.....	126
VIII.2	Paramètres de la simulation (Test 1 et Test 2).....	127
VIII.3	Paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs retenus pour la modélisation (Test 02,03).....	130
VIII.4	Caractéristiques de la source de pollution.....	140
VIII.5	Paramètres de la simulation.....	141

Liste des symboles

Liste des principaux symboles

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unités</i>
α	paramètre d'ajustement du modèle de Mualem – Van Genuchten	$[L^{-1}]$
α	constante de cinétique du modèle de Freundlich et du modèle Langmuir	$[T^{-1}]$
β	constante empirique dans isotherme d'adsorption	$[-]$
γ_s	constante de vitesse d'ordre zéro de solutés adsorbés sur la phase solide	$[L^3 M^{-1}]$
δ_{ij}	fonction delta Kronecker	$[-]$
δ_{jl}	distance euclidienne entre les points j et l dans $\mathbb{R}^d$	$[L]$
ε	porosité	$[-]$
η	constante empirique dans l'isotherme d'adsorption	$[L^3 M^{-1}]$
θ	teneur en eau volumique	$[L^3 L^{-3}]$
θ_r	teneur en eau volumique résiduelle	$[L^3 L^{-3}]$
θ_s	teneur en eau volumique à saturation	$[L^3 L^{-3}]$
λ	dispersivité	$[L]$
λ_L	dispersivité longitudinale	$[L]$
λ_T	dispersivité transversale	$[L]$
ρ	masse volumique du fluide	$[ML^{-3}]$
ρ	densité apparente du milieu poreux	$[ML^{-3}]$
ρ_d	masse volumique sèche (densité sèche)	$[ML^{-3}]$
ρ_s	masse volumique du solide (densité du solide)	$[ML^{-3}]$
μ	viscosité dynamique du fluide	$[ML^{-1} T^{-1}]$
μ_s	constante de vitesse de premier ordre pour les solutés adsorbés sur la phase solide	$[T^{-1}]$
μ_s'	constante de vitesse d'adsorption de la chaîne de solutés adsorbés sur la phase solide	$[T^{-1}]$
μ_w	constante de vitesse de premier ordre de solutés dans la phase liquide	$[T^{-1}]$
μ_w'	constante de vitesse de premier ordre pour les solutés de chaîne dans la phase liquide	$[T^{-1}]$
ω_k	vitesse d'adsorption de premier ordre pour le k^{th} soluté	$[T^{-1}]$
Γ	frontière du domaine Ω	$[-]$

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unités</i>
Γ_D	segment de frontière du domaine (condition Dirichlet)	[-]
Γ_N	segment de frontière du domaine (condition Neumann)	[-]
Γ_{inj}	segment de frontière du domaine (condition mixte)	[-]
Σ_h	partition triangulaire de Ω (cas maillage dual non structuré)	[-]
$(\Lambda_h)_{h>0}$	partition triangulaire de Ω (cas maillage primal non structuré)	[-]
Ω	domaine de $\mathbb{R}^d$ (d=1,2 ou 3), figurant un milieu poreux	[-]
c_r	terme de la concentration source	$[ML^{-3}]$
c_1	fonction connue qui représente le flux de dispersion normal à la frontière Γ_{inj}	$[ML^{-3}]$
c_2	fonction connue qui représente le flux total (dispersive et convective) normal à la frontière Γ_N	$[ML^{-3}]$
C	concentration du soluté en solution (dans la phase liquide)	$[ML^{-3}]$
C_0, C^0	concentration du soluté initiale, connue	$[ML^{-3}]$
Ca_0	concentration initiale retenue en solution, phase de rétention	$[ML^{-3}]$
Cd_0	concentration initiale retenue en solution, phase de libération	$[ML^{-3}]$
d_e, D_{ij}	coefficient de diffusion moléculaire	$[L^2T^{-1}]$
d	diamètre moyen des grains du milieu	$[L]$
d	dimension du domaine de $\mathbb{R}^d$	[-]
$\bar{\bar{D}}_{ij}, D$	tenseur de diffusion-dispersion	$[L^2T^{-1}]$
D_L	coefficient de diffusion par convection	$[L^2T^{-1}]$
D_d	coefficient de diffusion par dispersion	$[L^2T^{-1}]$
f	fraction de sites d'échange supposé être en équilibre avec la phase liquide	[-]
f	terme source dans l'équation diffusion, convection	$[ML^{-3}]$
g_F, f_F	fonctions connues de charge hydraulique imposée à la frontière (condition mixte)	$[L]$
$\mathcal{F}_k, \mathcal{G}_k$	opérateurs de décroissance chimique associe a l'équation diffusion-convection-réaction	$[T^{-1}]$
g	accélération de la pesanteur	$[LT^{-2}]$
h	potentielle de pression de l'eau	$[L]$
h	pas du maillage dans Ω	[-]
h_0	fonction charge hydraulique imposé et connue (condition Dirichlet)	$[L]$
H	charge hydraulique locale	$[L]$
j_D	flux dispersif	$[MT^{-1}L^{-2}]$

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unités</i>
$\mathcal{J}_h$	partition temporelle dans $[0, T]$	$[T]$
K_s	conductivité hydraulique à saturation	$[LT^{-1}]$
K_d	constante empirique (coefficient de distribution, de partage)	$[L^3 M^{-1}]$
K_F	constante d'affinité de Freundlich	$[-]$
K_L	constante thermodynamique de réaction	$[L^3 M^{-1}]$
$\bar{\bar{K}}$	tenseur conductivité hydraulique	$[LT^{-1}]$
K	conductivité hydraulique non saturés du modèle MvG	$[LT^{-1}]$
k	perméabilité intrinsèque	$[LT^{-1}]$
k	k^{th} nombre de la chaîne	$[-]$
k_s	constante empirique concernant la solution et les concentrations adsorbées	$[L^3 M^{-1}]$
k_1, k_2	constantes cinétiques modèle Freundlich	$[T^{-1}]$
$\mathcal{L}_h$	ensemble des sommets dans $\mathcal{Q}_h$	$[-]$
$\mathcal{M}_C$	opérateur de mouvement par convection	$[ML^{-3}]$
$\mathcal{M}_D$	opérateur de mouvement par dispersion	$[ML^{-3}]$
m, n	paramètres d'ajustement du modèle de Mualem – Van Genuchten	$[-]$
m	masse du solide	$[M]$
M_{ij}	volume de contrôle (cellule dual cas structuré)	$[-]$
M_j	volume de contrôle (cellule dual cas non structuré)	$[-]$
n	nombre de sites d'adsorption (constante de capacité de Freundlich)	$[-]$
n	nombre de pas de temps	$[-]$
n_s	nombre de solutés impliqués dans la réaction en chaîne	$[-]$
$\vec{n}$	normale unitaire à une frontière, orientée vers l'extérieur	$[-]$
N_x	nombre de nœuds dans la direction des x	$[-]$
N_y	nombre de nœuds dans la direction des y	$[-]$
m_s	terme source	$[ML^{-3}]$
Q	concentration retenue sur les particules solides	$[MM^{-1}]$
Qa_0	concentration initiale retenue sur le solide, phase de rétention	$[MM^{-1}]$
Qd_0	concentration initiale retenue sur le solide, phase de libération	$[MM^{-1}]$
Q_{max}	capacité d'adsorption limitée	$[MM^{-1}]$
$\mathcal{Q}_h$	partition rectangulaire de Ω (cas maillage dual structuré)	$[-]$

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unités</i>
M_s	masse de la phase solide	$[M]$
P_e	nombre de Peclet	$[ML^{-1}T^{-2}]$
$\vec{q}$	vecteur vitesse de Darcy (flux d'eau)	$[LT^{-1}]$
q_i	composantes de la densité de flux de fluide Darcien	$[LT^{-1}]$
q_0	débit impose à la frontière (condition Neumann)	$[L^3T^{-1}]$
R	facteur de retard	$[-]$
S	terme vitesse d'écoulement source	$[T^{-1}]$
S_e	saturation effective	$[-]$
t	variable temporelle	$[T]$
T	temps finale	$[T]$
$\mathcal{T}_h$	maillage non structure par triangulation	$[-]$
Δt	pas de discrétisation en temps dans $[0, T]$	$[T]$
V	vitesse de pores	$[LT^{-1}]$
V	volume de la solution	$[L^3]$
V_t	volume total apparent	$[L^3]$
x_i, x_j	coordonnées d'espace ($i, j=1, 2, 3$)	$[L]$
x_j	sommets associés à la triangulation $\mathcal{T}_h$	$[-]$
z	potentiel gravitaire (altitude)	$[L]$

Introduction générale

Introduction générale

De toute l'eau présente sur terre, seulement 2,6% est de l'eau douce. Sur ce pourcentage environ 2 % sont bloqués dans les calottes glacières et les glaciers. Le reste de l'eau douce se trouve dans le sol (0,586 %) ou est accessible directement : lacs, rivières, fleuves, etc. (0,014 %). Ainsi, moins de 1 % de l'approvisionnement en eau douce sur terre peut être utilisé comme eau potable. Notre pays s'est intéressé dès le milieu des années quatre-vingt dix au domaine de l'eau. Industrielles, agricoles, domestiques, les pollutions n'ont cessé de dégrader la qualité de l'eau en Algérie. Ces atteintes entraînent de graves déséquilibres environnementaux au sein des écosystèmes et constituent une menace directe pour la santé des populations. Les pollutions d'origine industrielles sont majoritairement dues à la mauvaise gestion des sites et zone d'activité industrielles favorisant ainsi l'infiltration de substance chimique de la surface du sol. Une fois infiltrées, ces substances se trouvent dans la zone non saturée et migrent vers les nappes. La présence d'une nappe dans le sol a des répercussions importantes sur son évolution et son fonctionnement, sur les processus d'infiltration et de ruissellement et sur les conditions physico-chimiques régnant au sein de ce sol (Zimmer, 2001). En général, les nappes superficielles sont définies comme des nappes libres dont l'aquifère peut être une formation géologique ou un sol, et dont la surface libre est proche de la surface du sol. La zone non saturée au-dessus des nappes superficielles est ainsi proche de la saturation. La zone non saturée (ZNS), joue un rôle très important dans les systèmes drainants, car c'est dans cette interface que les échanges d'eau, polluants et microorganismes vers la nappe ou vers l'atmosphère se produisent. Des produits radioactifs, déchets toxiques ou autres contaminants, issus des activités humaines, industrielles ou agricoles, peuvent s'infiltrer jusqu'à la surface des nappes d'eau souterraines ou y être volontairement ou non injectés. Dans le milieu souterrain, l'évolution des polluants est très lente, comparativement à ce qui se passe en surface. Il s'écoule des mois, des années, ou même des dizaines d'années, entre le début de la pollution et sa mise en évidence. Les nuisances peuvent ainsi se maintenir très longtemps après le tarissement des sources de pollution. L'éventualité d'un impact des activités humaines sur l'environnement et la qualité des eaux a suscité un intérêt croissant du monde scientifique et explique pourquoi le transport réactif est devenu un domaine de recherche important au cours des dernières décennies. La mise en place de sites d'entreposage de déchets sûrs, le développement de méthode de dépollution des nappes polluées, l'amélioration des stratégies de prévention de la pollution nécessitent en effet une meilleure description et prédiction du devenir des contaminants dans les milieux poreux souterrains.

Au fur et à mesure que l'eau migre à travers le milieu, les solutés qu'elle transporte sont soumis à un certain nombre de processus : processus de transport, réactions chimiques en phase liquide, interactions avec la matrice solide ou avec des êtres vivants. Le transport de masse en milieux poreux est ainsi influencé par une grande variété de processus physiques, chimiques, voire biologiques, complexes et interdépendants. La prédiction du comportement d'un panache de contaminants dans le temps et l'espace est obtenue en résolvant l'équation de conservation de la masse complétée de conditions initiales et aux limites. Initialement, le modèle utilisé pour décrire le transport des contaminants dans les milieux poreux était basé sur les hypothèses suivantes : le milieu était considéré comme homogène et les réactions chimiques essentiellement instantanées et linéaires (Brusseau, 1994). Un transport qui suit ces hypothèses est considéré comme idéal. En pratique, le modèle idéal ne donne pas de résultats satisfaisants : les contaminants arrivent souvent plus tôt que prévu et montrent des courbes de temps d'arrivée non symétriques avec de longues queues de restitution. D'une part, dans les milieux souterrains l'eau s'écoule au sein de formations géologiques poreuses caractérisées par une forte hétérogénéité. L'hétérogénéité physique entraîne localement une large distribution des vitesses et globalement une grande dispersion des temps de transferts et des positions des contaminants dans le milieu. D'autre part les processus chimiques sont rarement instantanés et linéaires. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les processus de sorption-désorption car ce sont des processus majeurs dans les eaux souterraines, fréquemment cités et discutés dans les études de terrain qui, de surcroît affectent le transport des métaux lourds et de nombreux composés organiques tels que les pesticides (Fetter, 1993). Les processus de sorption-désorption mettent en jeu un certain nombre de phénomènes qui peuvent altérer la distribution des contaminants entre la phase minérale (solide) et la phase fluide (liquide). Il a été montré que ces processus sont le plus souvent non linéaires et/ou cinétiquement contrôlés. La non linéarité comme la cinétique peuvent également être à l'origine de la non idéalité observée sur le terrain. La question centrale de ce travail de thèse est l'impact du couplage hétérogénéité physique et non saturation du milieu - réactivité chimique sur le transport de solutés soumis à des processus de sorption-désorption dans les nappes d'eau souterraines. L'objectif est la détermination des lois macroscopiques du transport réactif. Du fait de l'hétérogénéité du milieu, de la cinétique et de la non linéarité de la réaction, l'équation gouvernant le transport de contaminant ne peut pas être résolue analytiquement. C'est pourquoi nous avons abordé ce problème par des approches de modélisations numériques.

La modélisation mathématique des phénomènes de transport dans les milieux poreux hétérogènes, introduit un système couplé introduisant une équation elliptique pour l'écoulement (charge

hydraulique-vitesse) et une équation de diffusion-convection-réaction pour le transport de contaminant (concentration) (Bear. J, 1971 ; Bear. J et Bachmat. Y, 1991; Bear. J, et Verruijt, 1994). Les principales difficultés rencontrées pour la simulation numérique sont la dimension du domaine d'étude, la prise en compte des hétérogénéité et la complexité des phénoménologie couplées. La modélisation numérique à grande échelle, en trois dimensions, sur une longue période de temps, dans un milieu hétérogénéités, dépasse les capacités actuelles des ordinateurs et nécessite une réflexion sur le choix et la conception de méthodes numérique appropriées. Divers techniques de caractérisation des formations géologiques peu profondes permettent de disposer d'un modèle géotechnique composé de plusieurs millions de mailles, à chacune desquelles sont associées des paramètres hydro-géotechnique tels que la perméabilité (conductivité hydraulique), la porosité, la teneur en eau, etc. Cependant, la difficulté réside dans la prise en compte de cette complexité lors des simulations numériques des écoulements des fluides en milieux poreux hétérogènes. Il est envisageable de simuler de tels phénomènes sur un modèle géologique aux moyens des simulations parallèles par exemple. Toutefois bien que les moyens informatiques ne cessant de progresser, la durée de simulation est trop grande et d'autres difficultés (convergence, stabilité, etc.) peuvent apparaître. D'autre part, comme la géostatistique est fondée sur des techniques probabilistes, on ne dispose pas d'un seul modèle géotechnique mais d'un ensemble de modèles (réalisations) équiprobables du domaine.

Pour pallier ces difficultés, on est donc amené à recourir aux méthodes d'homogénéisation ou de changements d'échelles (Hornung. U, 1997). L'approche alors consiste à construire un modèle équivalent en calculant des paramètres géotechniques effectifs. Le problème du changement d'échelle consiste à déterminer, à partir de données ou de caractéristiques locales, les paramètres effectifs d'un milieu intervenant dans une description à plus grande échelle. Cette étape est un problème majeur pour la simulation numérique des écoulements de fluides en formation géologique. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'utilisation d'un schéma numérique performant pour un modèle d'écoulement et de transport de solutés à travers un milieu poreux non saturé. Combinant une méthode d'éléments finis mixtes hybrides (EFMH) et une méthode des volumes finis (VF).

Le travail présenté dans ce mémoire est organisé comme suit :

- La première partie de ce travail (Chapitre I-Chapitre IV) est introductive. Nous reviendrons d'abord sur la description du milieu poreux et sur les paramètres quantitatifs utilisés pour le décrire. Par la suite nous nous attarderons sur la définition du transport réactif et à sa quantification. L'effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport d'éléments non réactifs est rappelé et les

processus de sorption-désorption sont présentés. Ces différents rappels nous permettent finalement de définir plus précisément les grandes questions de ce travail.

-La deuxième partie de ce manuscrit (Chapitre V-Chapitre VIII) exploite l'approche numérique que nous avons développée pour étudier le transport de soluté soumis à une sorption-désorption non linéaire cinétique dans les milieux poreux hétérogènes et non saturés. Enfin nous exposons les démarches entreprises afin de développer une étude expérimentale du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes sur un exemple pratique, qui consiste à étudier l'impact de l'activité industrielle sur le degré de pollution de la nappe d'eau de la ville de SOUK AHRAS, par l'unité de production des peintures (ENAP).

Chapitre-I-

Notion d'écoulement d'eau dans les milieux poreux

Chapitre I

Notion d'écoulement d'eau dans les milieux poreux

1. Introduction

Nous nous intéressons dans cette étude aux milieux poreux aquifères. Un aquifère est une formation géologique contenant de l'eau et à travers laquelle, en conditions normales, une quantité significative de cette eau s'écoule. Un milieu poreux est un matériel constitué par une matrice solide et des vides, appelés pores. Le pourcentage de vide d'une roche définit sa porosité totale. Ces vides peuvent être occupés par de l'eau, de l'air ou d'autres fluides. En géotechnique, l'analyse de la porosité n'est pas exclusivement géométrique mais se réfère également à l'eau contenue dans le milieu poreux, à ses liaisons physiques avec la matrice solide et à ses mouvements possibles. En effet, la porosité totale n'est pas une condition suffisante à l'écoulement d'eau. C'est l'interconnexion des pores ainsi que les relations fluides-solides qui définiront la circulation du fluide. Nous allons travailler à l'échelle macroscopique (du cm^3 au m^3). A cette échelle, les phénomènes sont décrits par des équations dont les variables et les paramètres sont représentatifs de grandeurs moyennes au sein du continuum de milieu poreux. Afin de pouvoir considérer le milieu poreux comme un continuum, nous utilisons l'approche du Volume Élémentaire Représentatif (VER), qui consiste à affecter à un point mathématique de l'espace la valeur moyenne des propriétés d'un volume de sol (de Marsily, 1980).

1.1. Théorie de la continuité

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une extrême complexité de la distribution des pores, irrégulière, aussi bien en forme qu'en taille. Ainsi si en théorie, il est possible de décrire ce système à l'échelle du pore, du fait de cette forte hétérogénéité, une telle description se révèle vite utopiste lorsque la taille du système augmente et que de plus en plus de volumes poreux sont mis en jeu. Par conséquent, il est nécessaire d'approximer le système par un autre plus facile à utiliser. Les propriétés physiques caractéristiques du milieu poreux peuvent être définies à l'aide de la notion volume élémentaire représentatif (VER) ou théorie de la continuité. Dans cette théorie le système physique réel

discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continûment dans l'espace. La théorie de la continuité repose sur l'hypothèse qu'un système physique réel peut être approximé par un système dans lequel les variations dans l'espace des propriétés étudiées sont suffisamment lisses pour permettre l'utilisation de calculs différentiels pour décrire les processus s'y déroulant. L'intérêt est ainsi de pouvoir formuler les changements dans le système en termes d'équations aux dérivées partielles. Dans la représentation continue du milieu poreux, les variables physiques décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues à l'échelle macroscopique. La valeur de chaque variable physique affectée à un point mathématique dans l'espace continu est obtenue en moyennant la propriété physique vraie sur un volume élémentaire représentatif (VER). La caractéristique essentielle d'un VER est qu'il correspond localement aux propriétés du système. Les dimensions du VER sont généralement grandes par rapport à la taille du grain, pour pouvoir définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre, mais petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle les quantités considérées varient. Nous nous placerons dans des conditions de continuité dans la suite de ce travail.

2. La porosité et la circulation de fluides

2.1. Porosité cinématique

Le volume poreux dans lequel l'eau peut circuler est inférieur au volume vide total. La porosité cinématique est la fraction de la porosité totale contenant l'eau qui peut circuler.

Sont donc exclus de la porosité cinématique :

- les espaces poraux occupés par l'eau liée, i.e. l'eau attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaire, qui peut donc être considérée comme faisant partie du solide ;
- les pores non connectés, l'importance de la porosité cinématique est en effet liée à la notion d'interconnexion ;
- les pores en culs-de-sac dans lesquels l'eau est quasi immobile.

La porosité ε , constitue un indice du volume relatif des vides dans le sol et est définie comme le rapport du volume des vides au volume total de sol.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (I.01)$$

Où ρ_s représente la masse volumique des solides.

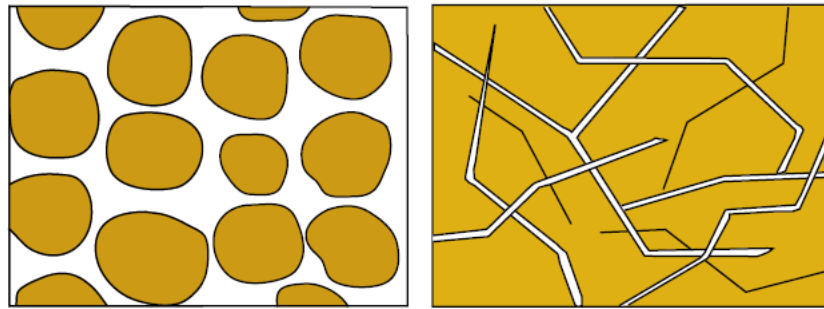


Fig. I.1 – Les deux types de porosité

La porosité peut être de deux formes. La porosité d'interstice (à gauche sur la Figure I.1) représente les vides subsistant autour de particules minérales solides, plus ou moins cimentées alors que la porosité de fissure (à droite sur la Figure I.1) correspond aux fissures, fractures ou diaclases non colmatées présentes dans les roches. Généralement, dans les roches naturelles, ces deux types de porosité cohabitent. Des ordres de grandeur de la valeur de la porosité cinématique des roches sont indiqués dans le tableau I.1.

Tableau I.1 – Ordre de grandeur des principaux paramètres hydrodynamiques.

Roche, Sol	Porosité total (interstice)	Porosité cinématique	Conductivité hydraulique (m/s)
Gravier, galets	25-40%	20-40%	$3.10^{-2}-10^{-6}$
sables	~40%	5-15%	$2.10^{-4}-10^{-6}$
argile	40-45%	-	$5.10^{-9}-10^{-11}$
craie	30-45%	5%	$6.10^{-6}-10^{-9}$
Calcaires lithographique	5%	ε	-
Calcaires karstifiés	<30%	30%	$2.10^{-2}-10^{-4}$
Dolomies secondaires	30%	5-30%	$6.10^{-6}-10^{-9}$
grés	5-30%	$\varepsilon - 10\%$	$6.10^{-6}-3.10^{-10}$
basaltes	5-20%	$\varepsilon - 20\%$	$4.10^{-7}-2.10^{-11}$
Granite, gneiss	0.1-1%	ε	$2.10^{-10}-3.10^{-12}$
sel	0.1%	ε	-

2.2. Masse volumique sèche

La masse volumique sèche ρ_d est définie comme le rapport entre la masse des solides et volume total de sol.

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad (I.02)$$

Où M_s est la masse de la phase solide $[M]$ et V_t le volume total apparent $[L^{-3}]$.

Elle est en général de l'ordre de 1,4 à 1,7 $g.cm^{-3}$ pour les sols sableux et de 1 à 1,5 $g.cm^{-3}$ pour les sols argileux.

2.3. La teneur en eau volumique

Dans les milieux non saturés, nous définissons la teneur en eau volumique à l'échelle d'un VER,

$$\theta = \frac{\text{Volume d'eau contenu dans un VER}}{\text{Volume total du VER}} [-] \quad (I.03)$$

La teneur en eau d'un sol varie entre une valeur minimale (la teneur en eau résiduelle, $\theta_r [-]$), et une valeur maximale (la teneur en eau à saturation, $\theta_s [-]$). Cette dernière est en principe égale à la porosité, toutefois, dans les conditions naturelles, un sol ne parvient jamais à la saturation totale, car il reste toujours de l'air piégé (Musy et Soutter, 1991).

2.4. Equation de mouvement : lois de Darcy

L'écoulement de l'eau à travers les formations perméables a été étudié par Darcy en 1856 (Darcy, 1856). Les vitesses de circulation de l'eau dans les milieux poreux sont très variables. Elles dépendent d'un certain nombre de facteurs, dont évidemment la perméabilité de l'aquifère, mais aussi le gradient hydraulique qui est défini par la différence d'élévation entre deux points de la surface de la nappe, divisée par la distance entre ces deux mêmes points, et la viscosité de l'eau. La loi de Darcy indique que l'écoulement d'un liquide (débit) à travers un milieu poreux se fait dans la direction de la force motrice : le gradient de charge hydraulique agissant sur le liquide. Le débit dépend aussi d'une caractéristique fondamentale du sol : la conductivité hydraulique. A l'échelle macroscopique, la loi de Darcy peut être généralisée aux milieux variablement saturés, en considérant que la conductivité hydraulique est fonction du potentiel de pression :

$$\vec{q} = -\bar{K}(h) \cdot \vec{\nabla}(H) \quad (I.04)$$

Où, q est la vitesse de Darcy [LT^{-1}], K est le tenseur de conductivité hydraulique [LT^{-1}], H est la charge hydraulique [L].

3. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique est une mesure de la capacité du milieu à laisser circuler l'eau. En général, elle dépend du sens de l'écoulement de l'eau. Dans ce cas, anisotrope, elle s'exprime sous la forme d'un tenseur symétrique de second ordre.

$$\bar{K} = \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{bmatrix} \quad (I.05)$$

La conductivité hydraulique dépend des caractéristiques du milieu, via la perméabilité intrinsèque, k , ainsi que des caractéristiques du fluide :

$$\bar{K} = \frac{\rho g}{\mu} \bar{k} \quad (I.06)$$

Avec g , accélération de la pesanteur, ρ masse volumique du fluide, μ viscosité dynamique du fluide. Des ordres de grandeur de la valeur de la perméabilité des roches sont indiqués dans le tableau I.1.

3.1. Relations $\theta(h)$ et $K(h)$

Le fonctionnement hydrodynamique d'un sol est contrôlé par deux caractéristiques macroscopiques dépendant à la fois de sa texture et de sa structure :

- (i) La courbe de rétention hydrique, qui relie la teneur en eau volumique θ au potentiel de pression h , et qui exprime la capacité du sol à retenir l'eau à un état énergétique donné.
- (ii) La courbe de conductivité hydraulique, qui exprime la capacité du sol à transmettre l'eau en fonction de son état de saturation mesuré par h ou θ .

Ces deux relations peuvent être déterminées expérimentalement : sur site ou au laboratoire. (Klute, 1986), présentent une revue des principales méthodes de mesure existantes.

3.1.a. Relation teneur en eau / potentiel de pression

Dans la zone non saturée du sol, la teneur en eau et le potentiel de pression varient de manière concomitante. La relation existant entre ces deux paramètres constitue dès lors un élément essentiel de la description de l'état hydrique du milieu poreux non saturé. Cette relation exprime les variations d'intensité des forces de capillarité en fonction de la teneur en eau. Graphiquement, cette relation $\theta(h)$ est représentée par une courbe, dénommée courbe caractéristique d'humidité du sol ou courbe de rétention hydrique (Musy et Soutter, 1991). Nous pouvons définir deux types de modèles nous permettant de paramétrer $\theta(h)$: ceux à fondement mathématique et ceux à fondement physique. Les modèles physiques (Assouline et al, 1998) utilisent directement certaines caractéristiques physiques du sol (granulométrie, densité, etc.) pour estimer les propriétés hydrodynamiques.

Plusieurs auteurs (Brooks et Corey, 1964 ; Campbell, 1974 ; van Genuchten, 1980) ont proposé des expressions mathématiques de la courbe de rétention en eau, $\theta(h)$. Les modèles mathématiques doivent être suffisamment souples pour s'adapter à la texture et à la structure des différentes sortes de sols. L'expression du modèle de van Genuchten (1980) pour la courbe de rétention $h(\theta)$ est :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot (1 + |\alpha h|^{1/1-m})^{-m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases} \quad (I.07)$$

Où θ_r est la teneur en eau résiduelle [$L^3 L^{-3}$], θ_s est la teneur en eau à saturation [$L^3 L^{-3}$], h est le potentiel de pression [L], α est un paramètre empirique [L^{-1}], n est un paramètre empirique (supérieur à 1) [-], $m = 1 - (1/n)$, est un paramètre empirique [-].

3.1.b. Relation conductivité / potentiel de pression

La courbe de conductivité hydraulique, $K(h)$, peut se déduire de formule empirique telle que celle de Gardner (1956) ou théoriquement par celle de Mualem (1976), modifiée par van Genuchten (1980), MvG. Dans le modèle MvG, nous pouvons prédire la conductivité hydraulique en ayant la connaissance de la courbe de rétention hydrique et de la conductivité hydraulique à saturation. Les auteurs obtiennent ainsi une formule continue:

$$K(h) = \begin{cases} K_s \cdot S_e^l \left(1 - (1 - S_e^{1/m})^m\right)^2 & h < 0 \\ K_s & h \geq 0 \end{cases} \quad (I.08)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (I.09)$$

Où K_s est la conductivité à saturation [LT^{-1}], S_e est la saturation effective [-], l est le coefficient de connexion des pores [-], égal à 0,5 (valeur proposée par Mualem, 1976).

3.2. Modèle d'écoulement monophasique saturé/non saturé

L'équation de Richards (1931) décrit les transferts d'eau dans un milieu poreux variablement saturé. Elle découle de la combinaison de la loi de Darcy généralisée (Equation. I-3) avec l'équation de continuité

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \vec{q} \quad (I.10)$$

En combinant la loi expérimentale de Darcy et l'équation de continuité sous l'hypothèse d'un fluide incompressible de masse volumique et de viscosité dynamique constante, on obtient l'équation de **Richards** dans un milieu mono, bi et tridimensionnel et variablement saturé :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}[-\bar{K}(h) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(H(x, y, z, t))] \quad (I.11)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[-K \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] \quad (I.12)$$

Où θ est la teneur en eau volumique [L^3L^{-3}] ; $H(x, y, z, t)$ est la charge hydraulique totale ($h+z$) avec h le potentiel de pression [L] ; $\bar{K}$ est le tenseur de conductivité [LT^{-1}] et t le temps [T]. K_{ij}^A des composantes sont dimension du tenseur anisotrope $\bar{K}$; et K la conductivité hydraulique non saturée [LT^{-1}] donnée par le modèle MvG.

Sa résolution nécessite la connaissance de deux fonctions décrivant les propriétés hydrodynamiques du sol (la courbe de rétention hydrique, $h(\theta)$, et la courbe de conductivité hydraulique, $K(h)$). L'équation de Richards est une équation non-linéaire dont la résolution nécessite en général des moyens numériques (par exemple le code numérique FreeFem++). Elle permet de déterminer les champs de potentiels (charge hydraulique totale) et la répartition de la teneur en eau dans le sol, la position de la nappe étant déterminée comme étant la zone où la pression de l'eau est supérieure à la pression atmosphérique.

4. Hétérogénéité physique des milieux poreux

Bien que l'hétérogénéité concerne de nombreux paramètres physiques des milieux géologiques, nous nous intéressons ici plus particulièrement à l'hétérogénéité de la conductivité hydraulique, voire de la porosité. La conductivité hydraulique est communément le paramètre qui est le plus important dans le contrôle du champ de vitesse du fluide et de la migration des éléments.

4.1. Hétérogénéité du milieu naturel

Une hétérogénéité à l'échelle du pore peut être observée au laboratoire : elle est associée à la structure du pore. Ces hétérogénéités peuvent prendre différentes formes : porosité interne d'agrégats, pores en cul de sac, fractures ainsi que micro stratifications ou lamines à conductivité hydraulique variable caractéristiques des aquifères d'origine sédimentaire. De nombreuses expériences, sur site ou en laboratoire, ont montré que cette hétérogénéité structurale du milieu peut influencer le flux d'eau et le transport de soluté. Dans le reste de l'étude, nous négligerons cette hétérogénéité à l'échelle du pore et considérerons le fluide et les solutés comme des continuums. Lorsque l'on regarde un affleurement, le long d'une route par exemple, la forte variabilité des matériaux en terme de type de roche, de composition minéralogique et de distribution spatiale est flagrante. A cette variabilité est associée une variabilité des propriétés du milieu, qu'il s'agisse des propriétés hydraulique, mécanique ou chimique. Ainsi, il est de règle que les mesures de perméabilité hydraulique et de porosité varient d'un point à l'autre. Ces variations sont irrégulières spatialement et concernent des distances bien supérieures à l'échelle du laboratoire. Ainsi, le long d'un transect d'environ 70 mètres dans l'Illinois, (Bakr *et al*, 1978) trouvent une conductivité hydraulique variant de quatre ordres de grandeur et une porosité variant de 1 à 20%. De nombreuses autres études (e.g. Borden tracer test site, (Sudicky, 1986)) montrent une variabilité du même ordre.

4.2. Impacts de l'hétérogénéité sur les flux d'eau

L'une des principales conséquences de l'hétérogénéité physique est qu'elle peut conduire à des variations significatives des vitesses du fluide sur de courtes distances et créer des chemins préférentiels. Comme nous l'avons vu, le gradient hydraulique est le principal moteur du mouvement d'eau souterraine (loi de Darcy) et la vitesse du fluide est directement proportionnelle à la perméabilité. Si la valeur de la perméabilité varie d'un ordre de grandeur entre deux endroits très proches, alors, pour un même gradient hydraulique, les vitesses varieront du même ordre de grandeur. Ainsi l'existence d'une variabilité spatiale des conductivités hydrauliques entraîne une variabilité spatiale du champ de vitesse.

5. Description de l'hétérogénéité (étude bibliographique)

Les milieux poreux sont donc caractérisés par une forte hétérogénéité spatiale, en particulier de la conductivité hydraulique. Cette hétérogénéité ne peut pas être mesurée en détails (accès indirects ou ponctuels au milieu souterrain) pourtant son impact sur les écoulements d'eau est important et il l'est probablement autant sur le transport des éléments. Dans la perspective d'une modélisation du comportement des contaminants dans le milieu, il faut décrire cette hétérogénéité de la façon la plus représentative possible du milieu naturel. Trois approches sont généralement utilisées pour décrire l'hétérogénéité du milieu : approche stochastique, approche "milieu stratifié" et approche "double porosité". Dans un milieu stratifié, on fait l'hypothèse que l'aquifère est composé d'un certain nombre de couches horizontales dont les propriétés diffèrent (e.g. Pickens et Grisak, 1981). Dans l'approche "double porosité", le milieu consiste conceptuellement en deux domaines : un domaine "advectif" dans lequel advection et dispersion se déroulent et un domaine non advectif dans lequel l'advection est négligée. Un transfert de masse diffusif entre les deux domaines est parfois pris en compte. Cette approche est le plus souvent utilisée pour décrire l'hétérogénéité locale du milieu mais peut être utilisée pour représenter la variabilité de la conductivité hydraulique (Brusseau, 1994). Dans cette étude, nous utiliserons l'approche stochastique que nous présentons ici plus en détails.

5.1. Approche géostatistique

Une des façons de décrire l'hétérogénéité spatiale du milieu est d'utiliser une approche géostatistique basée sur des fonctions spatiales aléatoires. La distribution spatiale de la propriété physique est aléatoire et corrélée dans l'espace. Le caractère aléatoire permet de rendre compte de la distribution des valeurs observées alors que la corrélation marque la continuité spatiale d'une valeur donnée dans toutes les directions.

(Freeze, 1975) a effectué une synthèse bibliographique des données de terrain concernant les propriétés hydrauliques des milieux à l'échelle locale. Son étude, confirmée par la suite par de nombreux autres travaux, a montré que la perméabilité K varie spatialement selon une loi lognormale stationnaire, $Y = \ln K$ où Y suit une loi normale de moyenne ω et de variance σ^2 pouvant atteindre 13 dans certaines formations même si, dans la plupart des cas, la variance est bien moindre. Dans les formations étudiées par Freeze, pour la plupart des formations consolidées à faible perméabilité, telles que des roches réservoirs, les valeurs de ω varient de -6 à -9 et celles de σ de 0,5 à 2. Sur le site de Borden, l'analyse statistique des mesures de perméabilité effectuées par Sudicky dans des roches sédimentaires montre

également que la perméabilité suit une loi lognormale avec ω égal à -4,63 et σ^2 0,328. La moyenne et la variance de la distribution des perméabilités s'écrivent en fonction de ω et σ de la façon suivante :

$$\langle K \rangle = \exp(\omega + \sigma^2/2) \quad (I.13)$$

$$\sigma_K^2 = \exp(2\omega + \sigma^2) \cdot (\exp(\sigma^2) - 1) \quad (I.14)$$

Nous définissons également la moyenne géométrique K_G de la distribution des perméabilités :

$$K_G = \exp(\omega) \quad (I.15)$$

Une analyse de la corrélation spatiale des structures géologiques a révélé que les valeurs des conductivités hydrauliques en deux positions très proches ont de fortes chances d'être similaires. Par contre, plus la distance entre deux points augmente, plus les valeurs seront différentes car il y a plus de chance que la formation géologique ait changé. Pour prendre en compte cette continuité spatiale, $Y(x)$, fonction stationnaire, est écrite sous la forme :

$$Y = \ln K(x) = F + f(x) \quad (I.16)$$

F est considérée comme une constante et, dans ce cas, correspond à la moyenne ω de la loi normale suivie par Y . $f(x)$ est un champ aléatoire normal, spatialement corrélé, stationnaire de 2^{nd} ordre, de moyenne zéro et de variance σ^2 . La continuité spatiale est ainsi modélisée à l'aide d'une fonction, Cor , fonction de covariance de $f(x)$, structure de corrélation stationnaire. La valeur de la fonction de corrélation décroît avec la distance, r , entre deux points. Soulignons qu'un processus est dit stationnaire lorsque les paramètres représentant l'hétérogénéité du milieu ne varient pas spatialement. L'aquifère est alors dit uniformément hétérogène. Nous nous placerons dans ces conditions par la suite.

(Dagan, 1989) fait une revue des différentes fonctions de covariances rencontrées dans la littérature : exponentielle, semi-sphérique, linéaire, gaussienne... La plus utilisée qui s'applique bien aux données de terrain est la covariance exponentielle :

$$Cor(\vec{r}) = \sigma^2 \exp\left(-((r_x/\lambda_x)^2 + (r_y/\lambda_y)^2 + (r_z/\lambda_z)^2)\right)^{1/2} \quad (I.17)$$

r est un vecteur distance et les termes λ_i représentent la longueur de corrélation dans les trois dimensions de l'espace. L'équation précédente (I.11) représente une corrélation anisotrope. Le tableau

I.2 présente des valeurs de variance et des longueurs de corrélation trouvées dans des formations naturelles. Si la longueur de corrélation est la même dans toutes les dimensions de l'espace, la corrélation est isotrope et la fonction de corrélation s'écrit :

$$Cor(\vec{r}) = \sigma^2 \exp(-|\vec{r}|/\lambda) \quad (I.18)$$

Nous nous placerons dans ces conditions par la suite. Ainsi, la distribution de probabilité d'un champ de perméabilité hétérogène aléatoire isotrope et stationnaire est complètement définie par la moyenne géométrique K_G , la variance σ^2 , la forme de la fonction de covariance et la longueur de corrélation λ .

Tableau I.2 – Ordre de grandeur des paramètres caractéristiques de l'hétérogénéité (d'après Gelhar, 1986)

	σ	λ_x	$\lambda_{y/z}$
Grés	1.5-2.2	-	0.3-1
Sable outwash	0.8	>10	0.4
Sable fluvial	0.9	>3	0.1
Sables et graviers	1.9	17	0.5

5.2. Réalisation d'un champ de perméabilité hétérogène

Etant donné une valeur de F et une fonction de covariance $Cor(r)$, une distribution structurée de K peut être dérivée de l'équation $\ln K = F + f(x)$ en synthétisant une réalisation du champ aléatoire $f(x)$. Selon les objectifs de la simulation, nous distinguons deux grands types de méthodes. Une méthode de simulation non-conditionnelle vise à produire des champs montrant la même structure spatiale (variogramme) et le même histogramme que ceux inférés à partir des données observées. Une méthode de simulation conditionnelle vise les mêmes objectifs que la simulation non-conditionnelle mais elle doit également assurer que chaque réalisation soit compatible avec les valeurs observées aux points échantillons. Il existe une panoplie de méthodes de simulation géostatistique. Si on cherche à regrouper ces méthodes, il est possible de distinguer les méthodes gaussiennes (décomposition de la matrice de covariance telle que LU décomposition, méthode gaussienne séquentielle, moyennes mobiles, bandes tournantes, méthodes autorégressives, méthodes fréquentielles, etc.) des méthodes non-gaussiennes (recuit simulé, simulation séquentielle d'indicateurs, méthodes utilisant des champs de probabilité ("p-fields"), etc) (Marcotte, 2003).

6. Changement d'échelle et homogénéisation

6.1. Concept d'homogénéisation

Comme nous l'avons vu, la grande complexité du milieu poreux rend sa caractérisation impossible et nécessite l'introduction de modèles stochastiques afin de décrire les propriétés du milieu par des variables aléatoires. Le changement d'échelle pose le problème du calcul des perméabilités à plus grande échelle (et par la suite des paramètres descriptifs du transport), sachant que la perméabilité n'est pas un paramètre additif. Le concept d'homogénéisation consiste à trouver un moyen de décrire et prédire le comportement global à grande échelle de systèmes hétérogènes en termes de propriétés "effectives" fonction de la structure et du degré d'hétérogénéité. Il s'agit en fait de remplacer le milieu poreux hétérogène par un milieu homogène équivalent de sorte que le comportement global du milieu hétérogène soit équivalent au comportement du milieu homogène à l'échelle macroscopique. Cela constitue l'approche de changement d'échelle la plus simple.

6.2. Perméabilité effective dans les milieux poreux hétérogènes

En ce qui concerne la perméabilité effective des milieux poreux hétérogènes, des synthèses ont été publiées récemment (Renard et Marsily, 1997 ; Jankovic et *al*, 2003). Pour des perméabilités distribuées selon une loi lognormale comme celle décrite ci-dessus, des formes exactes de la perméabilité effective existent seulement pour des problèmes mono et bidimensionnels :

$$1D: K_{ef} = K_G \exp(-\sigma^2/2) \quad (I.19)$$

$$2D: K_{ef} = K_G \quad (\text{Matheron 1967, Dykhne 1971}) \quad (I.20)$$

Pour les problèmes tridimensionnels, des approximations de la perméabilité effective en milieu isotrope ont été dérivées à l'aide de simulations numériques ou d'approches par petites perturbations, en développant une solution de l'équation de Darcy en série de puissance (Matheron, 1967 ; Gutjahr et *al*, 1978) :

$$K_{ef} = K_G \exp(\sigma^2/6) \quad (I.21)$$

Une généralisation de ce résultat, également compatible en milieu mono et bidimensionnel, a été postulée par (Landau et Lifschitz, 1960) en électrodynamique et par (Matheron, 1967) dans les milieux poreux sous la forme :

$$K_{ef} = K_G \exp \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{D} \right) \sigma^2 \right] \quad (I.22)$$

Où, D représente la dimension de l'espace. Ces résultats sont principalement valables pour de petites variations de la conductivité.

7. Conclusion

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une forte hétérogénéité. En termes d'écoulements d'eau, une forte variabilité spatiale de la conductivité hydraulique entraîne une forte variabilité spatiale des vitesses d'écoulements et la création de chemins préférentiels. Étant donnée l'ampleur de l'hétérogénéité, il semble logique de supposer que le transport de contaminants, inertes ou réactifs, ne peut pas être compris sans considérer les écoulements et leurs relations avec l'hétérogénéité du milieu. Du fait de la grande complexité de la structure du milieu et de sa difficulté d'accès, l'hétérogénéité ne peut pas être mesurée précisément dans les milieux naturels et une caractérisation complète est impossible. Dans la perspective d'une modélisation du transport d'éléments dans les milieux poreux, nous nous sommes intéressés à une description quantitative représentative de cette hétérogénéité. L'approche que nous utiliserons dans ce travail est une approche géostatistique dans laquelle la conductivité hydraulique est considérée comme une variable aléatoire spatialement corrélée. La description complexe de l'hétérogénéité du milieu n'est pas facile à gérer dans la pratique. Le changement d'échelle pose le problème des paramètres représentatifs du transport à plus grande échelle. Ainsi, la prise en compte de l'hétérogénéité implique souvent la recherche d'un milieu physique homogène équivalent ; il s'agit de rechercher une description continue macroscopiquement équivalente. Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats des travaux concernant la recherche d'une perméabilité équivalente.

Chapitre-II-

La migration des contaminants dans les sols

Chapitre II

La migration des contaminants dans les sols

1. Introduction

Les phénomènes de migration et de mobilité des contaminants dans les sols sont un domaine de recherche dont la complexité réside essentiellement dans la multiplicité des mécanismes physiques, chimiques et biologiques. Dans cette partie, nous présentons les différents processus qui affectent le transport des éléments en solution, leurs conséquences sur le transport et leur description mathématique. Nous décrivons également les outils quantitatifs disponibles pour décrire le transport des éléments.

2. Qu'entend-on par "éléments en solution" ou solutés ?

Les éléments transportés sont dits "en solution" lorsqu'ils ne constituent pas une phase mobile différente de la phase fluide principale, c'est à dire l'eau du milieu naturel, mais s'y intègrent en modifiant éventuellement les propriétés physico-chimiques. Les éléments sont alors caractérisés par leur concentration dans cette phase principale. Il n'y a pas d'interface mais une variation continue de la concentration C dans le milieu. Par la suite, la concentration en solution, C , sera considérée comme la variable principale. Au transport en solution sont opposés les écoulements de fluide immiscible, tel que l'huile, dont les lois de migration sont entièrement différentes. Un élément conservatif (ou inerte ou non réactif ou traceur parfait) est un élément en solution ne subissant aucune modification et n'interagissant pas avec la phase solide lorsqu'il est transporté à travers le milieu poreux. Dans la nature il n'existe pas d'éléments inertes au sens strict mais seulement des éléments considérés comme tel car leur réactivité est négligeable. L'étude du transport des éléments conservatifs permet de séparer nettement ce qui est lois de transport des lois d'échanges entre les éléments transportés et le milieu.

3. Les mécanismes hydrodynamiques du transfert des contaminants dans les sols

La migration d'un contaminant en solution est généralement le résultat de l'interaction de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Le tableau II.1 donne un aperçu des processus susceptibles de se produire dans les eaux souterraines.

Tableau II.1 – Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les contaminants dans les milieux souterrains

Processus physiques	Processus (bio) chimiques
Advection	Décroissance radioactive
Dispersion	Dissolution/Précipitation
Diffusion moléculaire	Co-précipitation
Filtration	Oxydo-réduction
Transport facilité	complexation
Volatilisation	Sorption
Transport en phase gazeuse	Biodégradation
Décomposition physique	Biotransformation
Conduction thermique, électrique	Décomposition chimique

Les quatre principaux processus contrôlant le mouvement des contaminants sous la surface sont la **convection** (l'advection), la dispersion, le transfert de masse entre différentes phases et la réaction au sens large. Les transferts de phase tels que les phénomènes de sorption, les partitions liquide-liquide ou la volatilisation, correspondent à un transfert de matière en réponse à un gradient chimique. La réaction correspond à tous les processus modifiant la nature physico-chimique du contaminant. Il s'agit, par exemple, de la décroissance radioactive, des bio-transformations ou de l'hydrolyse. Les théories originelles du transport de contaminants en milieu poreux sont basées sur les hypothèses d'un milieu homogène et de transferts de masse entre phases et réactions instantanées. Lorsqu'un transport se déroule dans ces conditions, il est dit "**idéal**". En réalité, comme nous l'avons vu, le milieu souterrain est hautement hétérogène et de nombreuses réactions chimiques ne sont pas instantanées. C'est pourquoi le transport d'éléments en solution diffère généralement de ce qui est attendu à partir des hypothèses initiales. Il s'agit alors d'un transport "**non idéal**". La conservation de la masse pour un élément réactif nous permet d'écrire l'équation gouvernant son transport sous la forme suivante :

$$\frac{\theta \partial C}{\partial t} = L(C) + R(C) \quad (\text{II.01})$$

Où $L(C)$, opérateur de transport, est égal à la variation de concentration due aux processus de transport et $R(C)$, opérateur de réactions, correspond à la variation due aux réactions biogéochimiques. Nous définirons plus explicitement ces deux opérateurs par la suite.

3.1. La convection (advection)

La convection représente l'entraînement des éléments en solution dans le mouvement du fluide qui se déplace. Le soluté est transporté par le mouvement général de l'eau, à la vitesse q définie par la loi de Darcy.

Le principe de conservation de la masse permet d'écrire :

$$-\nabla(C \cdot \vec{q}) = \frac{\partial}{\partial t}(C \cdot \theta) \quad (\text{II.02})$$

Où C est la concentration [ML^{-3}], q la vitesse de Darcy [LT^{-1}], θ la teneur en eau volumique du sol [L^3L^{-3}].

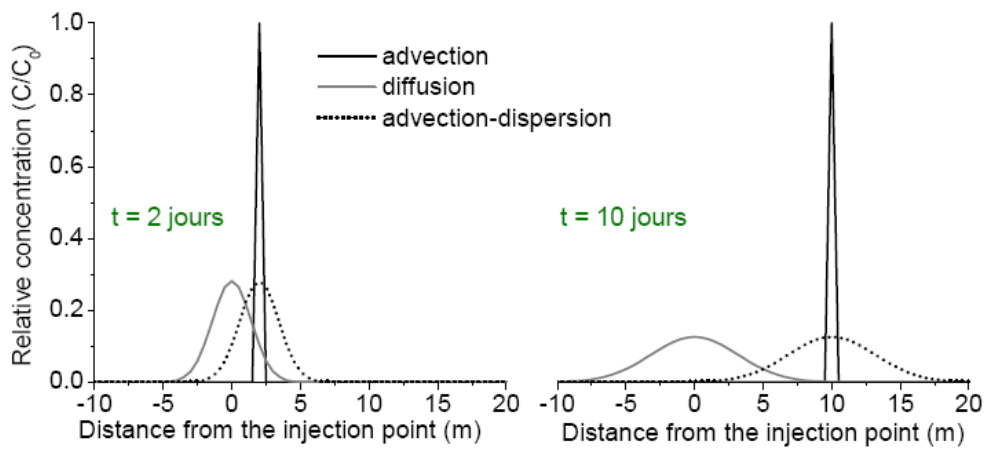


Fig. II.1 – Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale de la concentration à un temps donné ($q=1$ m/j, $D=0,5$ m²/j) (de Marsily, G. 1994)

3.2. La dispersion hydrodynamique

La notion de dispersion hydrodynamique a été introduite par (Bear, 1972). La dispersion hydrodynamique est un phénomène par lequel une substance migre dans le sol. En se déplaçant, l'espèce chimique se dilue (effet du mélange) et s'étale pour occuper un volume plus grand avec une concentration corrélativement décroissante (effet de dilution). Cette propagation est provoquée, d'une part, par le déplacement des molécules sous l'effet de la diffusion moléculaire et, d'autre part, par la

dispersion cinématique. La dispersion hydrodynamique est fonction de la nature du sol et des caractéristiques du transport de soluté.

3.2.1.a. La diffusion moléculaire :

Phénomène physico-chimique qui tend à rendre homogène la distribution spatiale du soluté jusqu'à une concentration uniforme par diffusion vers la zone moins concentrée (dans un hypothétique cas où le fluide serait au repos). Son influence ne devient importante que dans les cas d'écoulements lents ($< 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$):

$$\frac{\partial}{\partial t}(C \cdot \theta) = \nabla(\theta \cdot d_e \cdot \vec{\nabla}(C)) \quad (\text{II.03})$$

Où d_e est le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2 T^{-1}$], C est la concentration [ML^{-3}].

3.2.2.b. La dispersion mécanique

Parallèlement au transport général des molécules en solution par convection, se rajoute un phénomène de dispersion du soluté dans l'eau. Cette dispersion est due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux, elle-même soumise à trois phénomènes : (i) le profil de vitesse dans un capillaire est parabolique (donc la vitesse est plus rapide pour les molécules situées au centre des pores), (ii) la dimension des pores est variable (donc la vitesse est plus rapide pour les molécules transportées par les grands pores), (iii) les lignes de courant varient par rapport à la direction principale de l'écoulement (donc plus rapide pour les molécules qui s'éloignent le moins de cette direction principale).

$$j_D = -\bar{\bar{D}}_{ij} \cdot \theta \cdot \vec{\nabla}(C) \quad (\text{II.04})$$

Où j_D est le flux dispersif [$MT^{-1}L^{-2}$], C est la concentration [ML^{-3}], D_{ij} est le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2 T^{-1}$] (c'est un tenseur symétrique de deuxième ordre, et ses directions principales sont la direction du vecteur vitesse d'écoulement, les deux autres directions sont perpendiculaires à la première et entre elles).

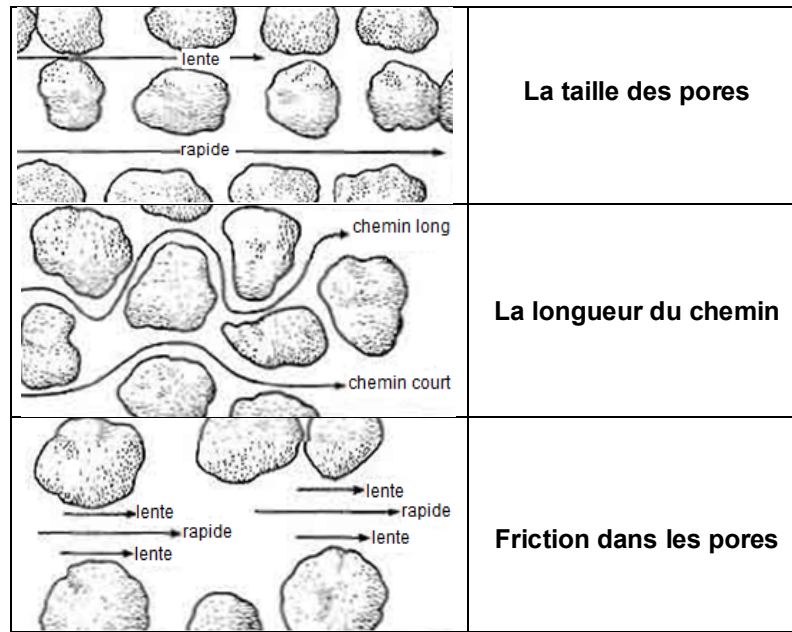


Fig. II.2 – Facteurs influençant une dispersion longitudinal à l'échelle du pore

Pour des vitesses d'écoulement inférieures à $10^{-7} (cm.h^{-1})$, la diffusion moléculaire joue le rôle principal dans la dispersion du soluté. Pour des vitesses élevées, le phénomène de dispersion cinématique est prédominant. Dans notre cas d'étude, les vitesses sont supérieures à ce seuil. Nous négligerons par la suite la diffusion moléculaire. Le tenseur de dispersion est défini pour un milieu isotrope par (Bear, 1972) :

$$\theta \bar{\bar{D}}_{ij} = \lambda_T \cdot |q| \cdot \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{q_i q_j}{|q|} \quad (II.05)$$

Où λ_L et λ_T sont respectivement la dispersivité longitudinale et transversale $[L]$, q est le flux d'eau $[LT^{-1}]$, δ_{ij} est la fonction delta Kronecker égale à 1 si $i=j$, sinon 0.

La dispersivité transversale est beaucoup plus petite que la dispersivité longitudinale, d'environ un à deux ordres de grandeur (Bear, 1972). Elle est généralement prise une valeur fixe à 1/10 de la valeur de la dispersivité longitudinale (Domenico et Schwartz, 1990).

3.2.3. La dispersivité longitudinale, étude bibliographique

La dispersivité n'est pas un paramètre directement mesurable. Elle peut être obtenue à partir de calages sur les courbes d'élution utilisant des solutions analytiques, des moyens numériques (résolution

inverse) ou la méthode des moments. La dispersion hydrodynamique, D , dans des conditions de flux monodimensionnel, devient (Saffman, 1959) :

$$D = \lambda \cdot v \quad (\text{II.06})$$

Où λ est la dispersivité [L], v est la vitesse de pores [LT^{-1}], ($v=q/\theta$, avec q la vitesse de Darcy [LT^{-1}] et θ la teneur en eau [L^3L^{-3}]).

Cette relation linéaire entre D et v , est justifiée par l'hypothèse que la géométrie de l'eau remplissant les pores reste constante avec la vitesse des pores. Bear (1972) considère la dispersivité comme une valeur caractéristique du milieu et de la taille de l'échantillon. D'après cet auteur, l'utilisation d'une valeur unique de dispersivité pour l'ensemble du milieu poreux est suffisante afin de caractériser les processus de transport de solutés. Les travaux réalisés au laboratoire sont centrés sur deux thématiques particulières : étudier la relation entre la dispersivité et la teneur en eau et entre la dispersivité et l'échelle de travail. Récemment, beaucoup d'auteurs ont cherché à trouver des modèles théoriques permettant de calculer la relation entre D et v pour les sols non saturés au laboratoire (Nützmann et al, 2002 ; Toride et al, 2003 ; Sato et al, 2003). Néanmoins, ces relations ont été trouvées dans des conditions de forte non-saturation. Dans notre cas d'étude, nous sommes dans des conditions où la teneur en eau reste très proche de la saturation. Nous pouvons à priori considérer que la dispersivité dans notre cas est faiblement dépendante de la teneur en eau. Un deuxième axe d'études au laboratoire vise à étudier l'effet d'échelle, c.-à-d. voir si la dispersivité augmente avec la distance parcourue. (Wierenga et Van Genuchten, 1989 ; Pang et Hunt, 2001), ont conclu que la dispersivité en milieu non saturé dépend de la distance parcourue. (Khan et Jury, 1990) et (Porro et al, 1993), n'ont pas trouvé de relation claire entre la dispersivité et l'échelle de mesure de celle-ci. De ces études réalisées au laboratoire, nous pouvons retenir que les valeurs de dispersivité longitudinale trouvées pour un sol sablo-limoneux en conditions non saturées varient entre 1 et 5 cm. Des travaux réalisés en écoulement bidimensionnel (Burns, 1996 ; Roth et Hammel, 1996) ont trouvé que la dispersivité n'est pas une constante du milieu poreux, c.-à-d. qu'elle augmente avec la distance parcourue.

D'autres études réalisées en écoulement bidimensionnel sur des systèmes drainants utilisent des valeurs de dispersivité trouvées dans la littérature afin de modéliser les expériences réalisées au terrain. (Mohanty et al, 1998) ont pris 5 et 1 cm pour la dispersivité longitudinale et transversale respectivement. Ces valeurs ont permis de bien modéliser les expériences réalisées. (Larsson et al, 1999) ont utilisé une valeur de dispersivité longitudinale égale à 1 cm. (de Vos et al, 2000) ont pris une

valeur de 10 *cm* pour la dispersivité longitudinale et 1 *cm* pour la transversale. (Kohler et *al*, 2001) ont pris une valeur de dispersivité égale à 10 *cm*. (Gerke et Kohne, 2004) ont utilisé une dispersivité de 4 *cm*, déterminée sur des expériences en régime transitoire sur colonne de sol.

(Radcliffé et *al*, 1996) ont déterminé les paramètres hydrodispersifs dans la zone non saturée sur deux sites expérimentaux (12,5 x 30,5 *m*²). Ils ont trouvé une dispersivité de 5,3 et 3,4 *cm* pour chaque site. La dispersivité globale du système a été estimée à 23,7 et 19,5 *cm* pour les deux sites d'étude. Ils ont conclu que la dispersion est contrôlée par le flux de la nappe (écoulement horizontaux). (Gupte et *al*, 1996), ont utilisé une quarantaine de colonnes de sol (15 *cm* diamètre et 33-64 *cm* de long), extraites du site d'étude précédent.

(Pang et *al*, 2000), ont utilisé des valeurs de dispersivité longitudinale calibrées manuellement avec le code HYDRUS-2D, sur une expérience de traçage au bromure réalisée au terrain sur deux types de sol (marno-limoneux et sablo-limoneux fin). Ils ont trouvé une valeur de 50 et 5 *cm* respectivement. Les différences entre les deux valeurs de dispersivités sont attribuées à une plus grande hétérogénéité du sol marno-limoneux. La valeur de la dispersivité transversale a été prise 1/10 de la valeur de dispersivité longitudinale.

(Jaynes et *al*, 2001) ont étudié le caractère préférentiel du transport de plusieurs solutés dans un sol drainé limoneux sur le terrain. Ils ont utilisé une dispersivité longitudinale égale à 15 *cm* (trouvé par Rice et *al*, 1986) d'après une étude terrain sur un sol hétérogène sablo limoneux réalisée en conditions monodimensionnelles).

(Abbasi et *al*, 2003) ont estimé les paramètres hydrauliques et de transport, avec un code numérique (Hydrus-2D) par résolution inverse, de plusieurs sites en régime transitoire. Ils ont trouvé que la dispersivité longitudinale variait de 2,6 à 32,8 *cm*. Des études réalisées dans un milieu poreux en écoulement bidimensionnel, nous pouvons conclure qu'il existe une grande variété de valeurs de dispersivité longitudinale utilisées (entre 1 et 30 *cm*). En effet, ces valeurs sont obtenues pour différents types de sol, tailles de système considéré et diverses approches sont utilisées pour les déterminer.

En conclusion, une valeur de dispersivité longitudinale comprise entre 1 et 10 *cm* semble bien représenter les formations géologiques de notre cas d'étude.

3.3 L'équation de convection-dispersion classique, modèles de transfert

3.3.1. Transport conservatif

Si on considère que le flux total de soluté est composé de flux dispersif et convectif, le transport peut être décrit par l'équation classique de convection-dispersion :

$$3D: L(C) = \mathcal{M}_C + \mathcal{M}_D = \text{div}(\theta \cdot \bar{\bar{D}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}C} - C \cdot \vec{q}) \quad (\text{II.07})$$

$$1D: L(C) = \mathcal{M}_C + \mathcal{M}_D = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (q_x C) \quad (\text{II.08})$$

Où C est la concentration en soluté dans la phase liquide [ML^{-3}], $\bar{\bar{D}}$ est le tenseur du coefficient de dispersion [L^2T^{-1}] et q_i est le component du flux d'eau [LT^{-1}].

Cette équation aux dérivées partielles, est la base du traitement du transport. Sous cette forme, des formes voisines ou des formes dérivées, l'CDE (ou bien ADE) est largement utilisée. Sur la Figure II.1, la courbe en pointillés représente l'effet de la convection-dipsersion sur un transport monodimensionnel alors que la Figure II.6 représente l'effet du processus convection-dispersion sur le transport d'un panache en deux dimensions. Le centre de masse du panache se déplace à la vitesse du fluide et le panache s'étale au cours du temps.

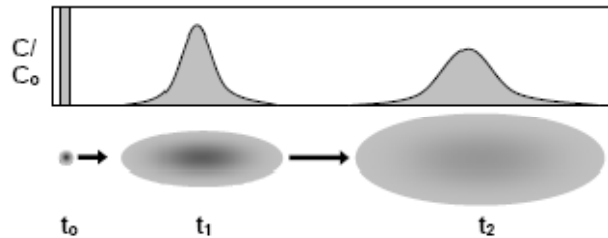


Fig. II.3– Effet du processus d'advection-dispersion sur le comportement d'un panache.

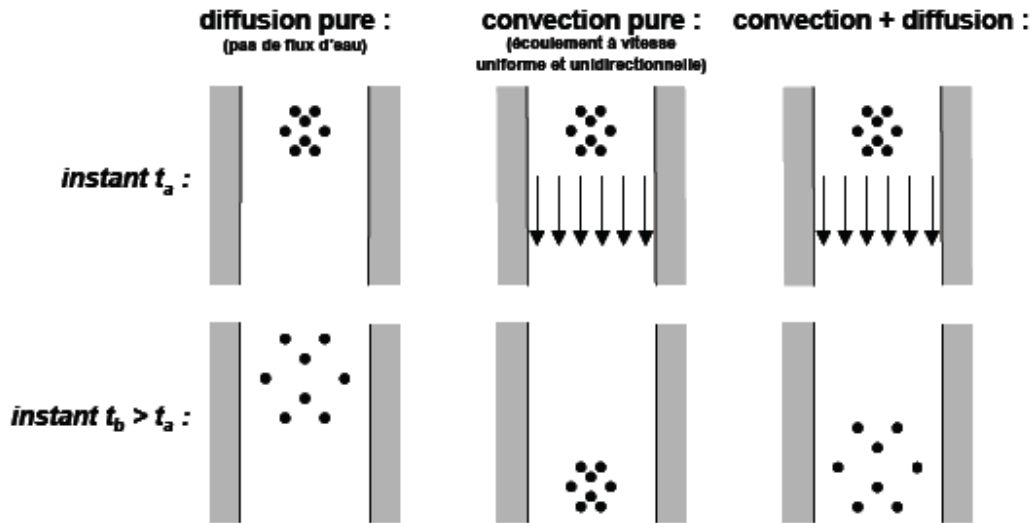


Fig.II.4– La convection et la diffusion : les deux mécanismes de transfert d'un soluté à l'échelle porale.

Il est à noter que la décomposition du transfert en terme convectif, représentant le déplacement moyen, et en terme dispersif, intégrant les effets des hétérogénéités, est arbitraire. Le rôle respectif de chacun des termes dépend essentiellement du degré de finesse avec lequel le milieu poreux peut être décrit (Thais. P.A, 2004).

Le principe de continuité s'exprime :

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + L(C) = 0 \quad (\text{II.09a})$$

3.3.2. Transport non conservatif

Les mécanismes d'interaction entre la phase immobile (matrice solide et eau liée) et les éléments transportés peuvent rendre la migration des solutés au sein du milieu poreux non conservative ou réactive. Il convient alors d'introduire un terme source/puits dans la loi de conservation de la matière au cours du transport. Le terme source traduit l'effet des mécanismes d'interaction en exprimant de manière globale les phénomènes de sorption :

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + L(C) = m_s \quad (\text{II.10a})$$

Où m_s est le terme source.

3.3.3. Convection par rapport à la dispersion

L'importance relative du transport par dispersion et/ou diffusion par rapport au transport par convection est exprimée à l'aide du nombre de Peclet, nombre adimensionnel généralement défini par :

$$P_e = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par dispersion}} = \frac{q \cdot L}{D_L} \quad (\text{II.11})$$

Avec L , longueur caractéristique du transport et q , vitesse moyenne de convection.

Lorsque le nombre de Peclet est nul, l'équation convection-dispersion se réduit à une équation de diffusion. Cette équation s'applique par exemple à l'analyse de la migration de contaminants sous un site d'enfouissement de déchets aménagé. A l'inverse, s'il tend vers l'infini, le transport par convection l'emporte sur le transport dû à la dispersion. Il a été démontré expérimentalement que les processus de dispersion accompagnent toujours le transport par convection. Néanmoins, dans certains cas, une approximation suffisamment proche du transport du contaminant est donnée lorsque la dispersion est négligée. Par exemple, l'équation de convection suffit à décrire le transport d'un contaminant dans un aquifère homogène.

3.3.4. Diffusion par rapport à la dispersion

De nombreuses expériences ont essayé de déterminer les relations liant le coefficient de dispersion, la distribution de vitesse et le coefficient de diffusion moléculaire. Une analyse dimensionnelle montrerait que le nombre adimensionnel D_L/D_d est fonction d'un autre nombre adimensionnel, le nombre de Peclet défini cette fois par :

$$P_e = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par diffusion}} = \frac{q \cdot d}{D_d} \quad (\text{II.12})$$

Avec d , diamètre moyen des grains du milieu, q vitesse moyenne de convection et D_d coefficient de diffusion en eau libre.

La courbe expérimentale représentant D_L/D_d en fonction de P_e permet de mettre en évidence l'importance relative de la diffusion et de la dispersion cinématique (Figure. II.8). Lorsque la vitesse du fluide est très faible et $P_e < 0,1$ le rapport D_L/D_d est constant. Dans cette région, la diffusion est le processus de transport dominant. La zone où $0,4 < P_e < 6$ est une zone de transition dans laquelle la

diffusion et la dispersion longitudinale sont quasiment égales. Pour de grands nombres de Peclet, $P_e > 6$, la dispersion cinématique longitudinale est le processus dominant.

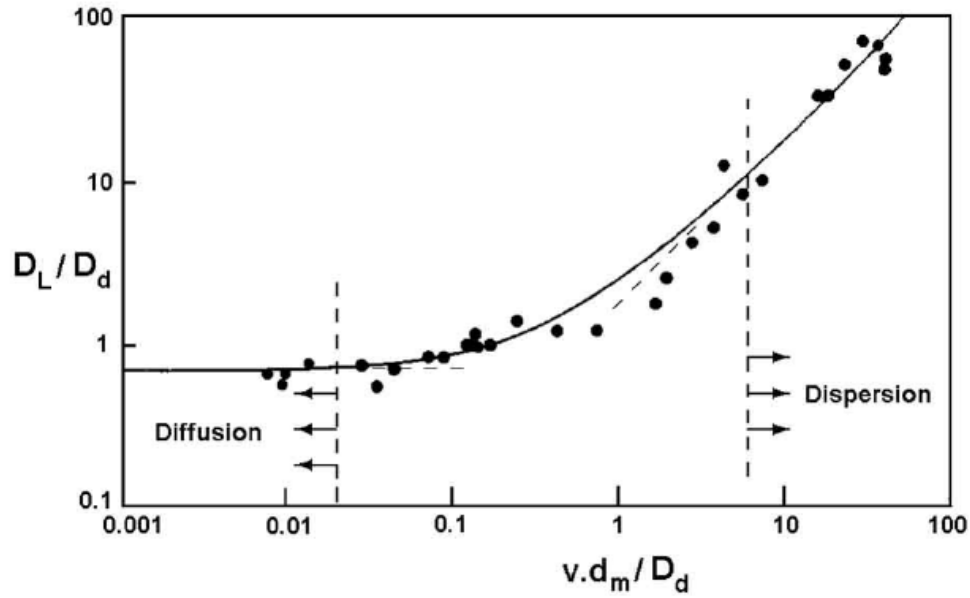


Fig. II.5 –Coefficient de dispersion adimensionnel versus le nombre de Peclet (Perkins et Johnson, 1963)

Chapitre-III-

**Classification et description des réactions
chimiques contrôlant les interactions sol
contaminant**

Chapitre.III

Classification et description des réactions chimiques contrôlant les interactions sol-contaminant

1. Introduction

Parmi tous les phénomènes régissant la mobilité des solutés dans les milieux poreux et les milieux aquatiques, le phénomène du transfert des substances à partir d'une phase mobile (liquide ou gazeux) à une phase solide, est le plus important. On appelle sorption isotherme, une courbe décrivant la rétention d'une substance à différents degrés de concentrations sur la phase solide, elle est utilisée en outre pour décrire et prédire la mobilité de cette substance dans l'environnement. Ces phénomènes de rétention/libération sont parfois fortement contrôlés cinétiquement, de sorte que la dépendance temporelle de la sorption isotherme doit être précisée.

2. Définition (étude bibliographique)

Lorsque le maintien d'un soluté sur des particules solides est observé, le reste de la concentration du soluté du composé (C) (mol.L^{-1} ou kg.L^{-1}) peut être comparé à la concentration de ce composé retenue sur les particules solides (Q) (mol.kg^{-1} ou kg.kg^{-1}), comme indiqué dans la Figure III.1. La relation $Q = f(C)$ est nommée la sorption isotherme. Le caractère unique de cette relation a besoin de plusieurs conditions qui doivent être remplies:

- (i) la stabilisation des diverses réactions de rétention/libération (sorption/désorption) doit être atteinte, et
- (ii) tous les autres paramètres physico-chimiques sont constants.

Le mot "isotherme" a été choisi précisément à cause de l'influence de la température sur les réactions entrant dans la sorption, la température doit être maintenue constante et précisée (Cornelissen et al, 1997). La plupart du temps, la concentration des composés retenue sur le solide est estimée par la différence entre la concentration initiale du soluté Ca_0 et la concentration finale du soluté C (Figure.

III.1). Lors de la phase de rétention, la concentration du solide à l'équilibre Q ($mol.kg^{-1}$) est donnée par l'équation (III.01).

$$Q = \frac{V}{m} (Ca_0 - C) + Qa_0 \quad (III.01)$$

Avec V le volume de la solution (L), m est la masse du solide et Qa_0 ($mol.kg^{-1}$) est la concentration initiale composée retenue par le solide, qui doit être mesurable ou dans le cas contraire être négligeable.

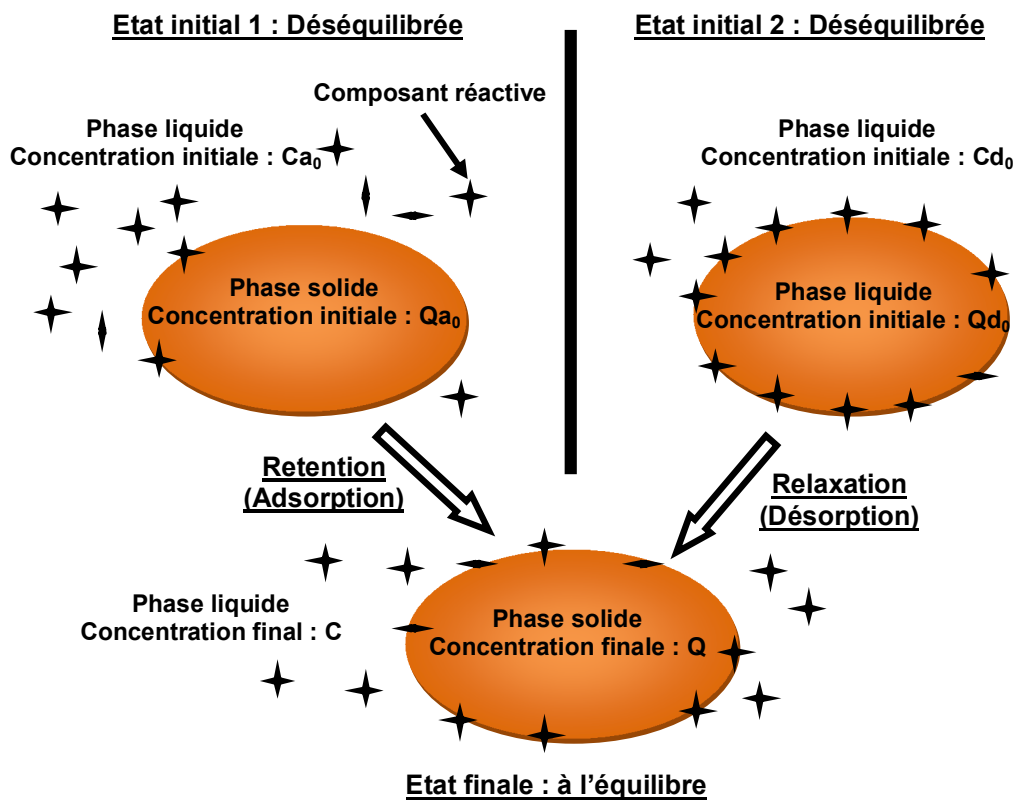


Fig. III.1 –Vue schématique du phénomène de l'adsorption (sorption) et de désorption. Ce schéma montre que la concentration finale du solide Q peut être calculée par différence entre la concentration initiale du liquide (Ca_0 ou Cb_0) et la concentration C du liquide seulement si la concentration (Qa_0 ou Qb_0) est connue ou négligée. Limousin G. et al, 2007

Dans le cas de la phase de libération d'un composé qui est initialement présent sur la phase solide (Figure III.1), la quantité de ce composé initialement retenu Qb_0 doit être mesurée en premier lieu.

La concentration du composé dans le solide à l'équilibre peut alors être calculée par la équation ci-dessus, en remplaçant le terme Ca_0 par Cb_0 et Qa_0 par Qb_0 (Figure III. 1) Cette approche représente la rétention des solutés sur des solides a été formulée par Van Bemmelen en (1888). Cet isotherme ne

représente pas souvent en elle-même une indication sur le type de réactions impliquées (Sposito, 1984 ; Scheidegger et Sparks, 1996). Par exemple, la rétention peut être due à la rétention de surface, sans créer de structure en trois dimensions ou à des précipitations d'une nouvelle phase solide. Sposito propose d'utiliser le terme de "sorption" pour parler de tout type de rétention (Sposito, 1984, p. 122). La précipitation est souvent induite par adsorption de surface (surface agissant comme un "modèle") et, par conséquent, appelé "précipitation de surface renforcée" (Ford et *al*, 2002). La précipitation est souvent elle-même induite par l'adsorption de surface et, par conséquent, appelée "précipitations de surface améliorées" (Ford et *al*, 2002). Ce phénomène a été démontré par James et Healy (1972) il est d'une importance majeure dans la formation de nouvelles phases solides dans les sols et les formations géologiques (Ford et *al*, 2002). Grâce à cette diversité de mécanismes de rétention, il est plus approprié d'utiliser le terme "rétention isotherme" plutôt que de "Adsorption isotherme". Certains auteurs proposent même le terme "courbe de disparité du soluté" puisque le maintien est souvent mesuré par la différence entre la première et la dernière concentration du soluté.

Il est important de garder à l'esprit que les divers mécanismes de la rétention / libération sont souvent complexes. A partir de ce moment, les termes "sorption, adsorption" et "désorption" seront utilisés dans leur sens le plus large (c'est-à-dire la rétention / libération).

3. Réaction rapide et/ou lente

Les adjectifs rapides et lents font référence non pas à la vitesse réelle de la réaction mais à sa vitesse intrinsèque, c'est à dire la vitesse qu'aurait la réaction loin de l'équilibre sans tenir compte de la vitesse d'apport des réactants ou de disparition des produits par le transport. Lorsque la vitesse des réactions est supposée suffisamment importante pour être raisonnablement considérée comme infinie les réactions sont dites rapides. Dans ces conditions, les réactions ont lieu à l'équilibre thermodynamique tant que les réactifs sont disponibles. Ce type de réaction est dit réversible car la moindre perturbation de cet état se traduit par un transfert de masse instantané dont le sens et l'amplitude sont contraints par la loi d'action de masse. Le système d'équations qui en découle est donc un système d'équations algébriques.

Au contraire, les réactions dites lentes sont des processus irréversibles, thermodynamiquement parlant, et nécessitent une loi cinétique pour décrire la vitesse de réaction. Ainsi, les réactions rapides sont des réactions localement à l'équilibre dont la vitesse est en fait contrôlée par la vitesse de transport, par diffusion et advection, des espèces mises en jeu. Les réactions lentes sont, elles, des réactions

cinétiquement contrôlées, leur vitesse étant contrôlée par des réactions de surface ou, plus généralement par des lois cinétiques.

3.1. Hystérésis de la cinétique et le pseudo irréversible

Il est connu que plusieurs métaux lourds et d'autres éléments se caractérisent souvent par une cinétique rapide de réaction d'adsorption extérieure par la sphère d'échange d'ions, suivie par une lenteur d'adsorption avec une interaction spécifique (Aston et Duursma, 1973; Schlegel et *al*, 1999b: voir Figure.III.02). Dans le cas d'une cinétique de désorption lente (par exemple, Amacher et *al*, 1986; McLaren et *al*. 1998) ou pour l'adsorption, aussi il est parfois difficile de savoir si l'équilibre thermodynamique est atteint (Sparks, 1998). Alors, la superposition entre les courbes de l'adsorption isotherme de désorption est impossible (Figure.III.3).

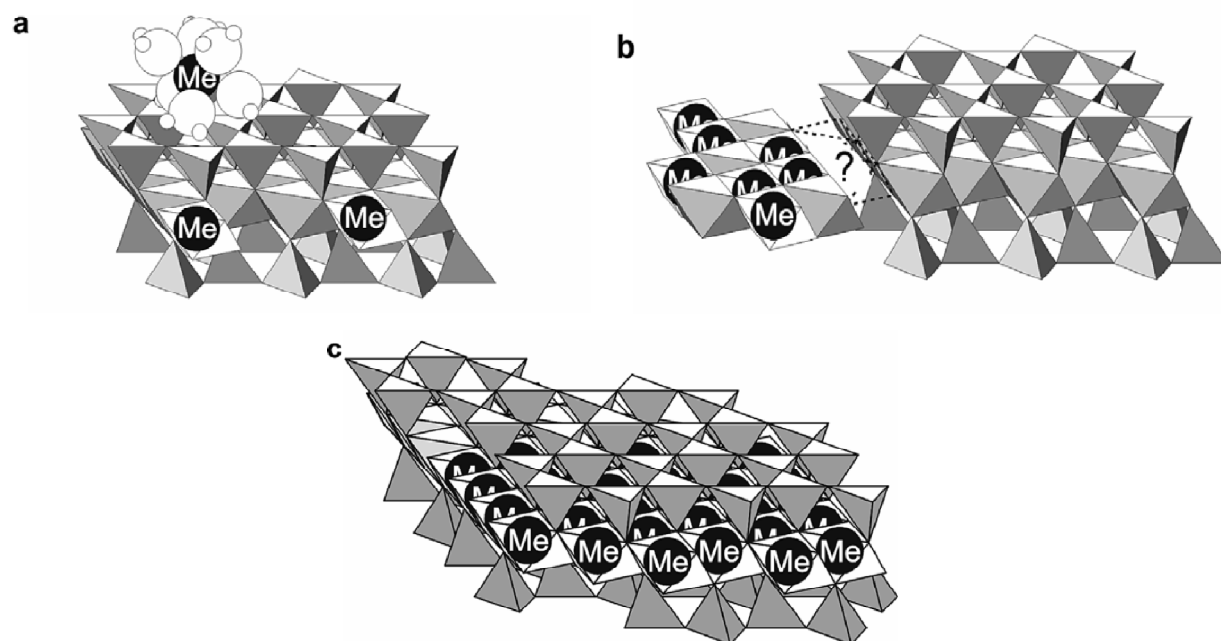


Fig.III. 2—Illustration des différents mécanismes de sorption des ions métalliques (Me) sur les minéraux argileux par: (a) l'adsorption par la surface extérieure domaine complexe situé sur les sites d'échange sur les plans de base (hydratés de métaux) et comme sphère intérieure de surface sur les bords complexes (déshydratés métal), ou (b) l'inclusion du métal dans la structure cristalline par coprécipitation, ou (c) précipitation d'une nouvelle phase solide (après Schlegel et *al*., 1999).

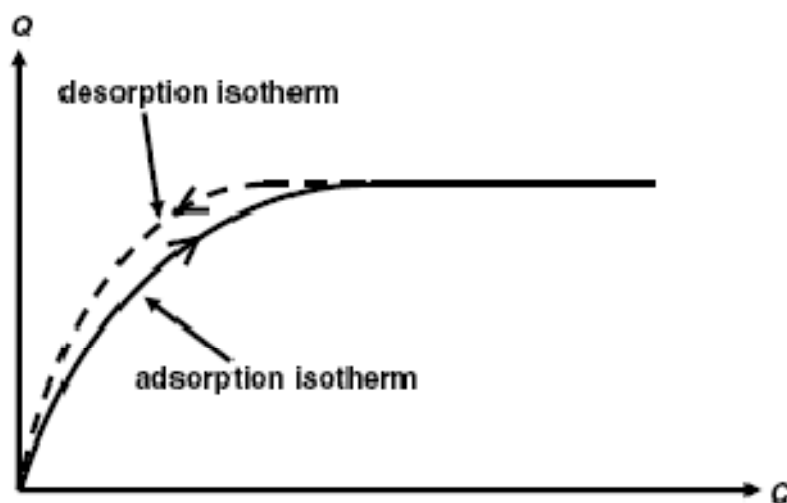


Fig.III.3—Pseudo-hystérésis de la désorption isotherme comparée avec l'adsorption isotherme (l'équilibre n'est pas atteint au cours de l'étape d'adsorption ou de désorption)

Ce décalage entre l'adsorption et de désorption est appelé "pseudo-hysteresis" ou "cinétique de l'hystérésis" (Strawn et Sparks, 1999). Ou encore un terme plus pratique peut être utilisé "irréversibilité apparente" (Ford et *al*, 2002). Le terme "irréversibilité" peut mener à la conclusion erronée qu'une partie du soluté ne peut pas être totalement désorbée, alors que c'est une question de temps (Verburg et Baveye, 1994). D'autre part, la capacité de saturation au cours de l'adsorption du solide peut être sous-estimée si l'équilibre n'est pas atteint. Le temps qui caractérise la phase de la désorption, a plusieurs ordres de grandeur il est différent du temps qui caractérise l'adsorption (Smith et Comans, 1996).

Les composés adsorbés peuvent réagir, dans une deuxième étape, avec le solide par:

- (i) une diffusion lente à l'intérieur du solide, (par exemple, Axe et Anderson, 1997; Pignatello, 2000), ou
- (ii) l'intérieur de la sphère (voir Figure.III.4a, par exemple, Grossl et *al*, 1994; Manceau et *al*, 2000), ou
- (iii) la cristallisation de nouvelles phases solides (voir Figure.III.4b et c, par exemple Charlet et Manceau, 1994; Manceau et *al*, 1999; Schlegel et *al*, 2001).

La durée de la désorption est amplifiée par le temps nécessaire pour inverser ces réactions. Cela souligne l'importance de la connaissance de l'histoire d'une pollution, ainsi que l'effet du "vieillissement" (Strawn et Sparks, 1999). Pour la modélisation et la prédiction de phénomènes dynamiques (diffusion de matériaux à travers le sol, transport par convection-dispersion dans les sols et les nappes aquifères, transport de particules naturelles dans l'eau...). La mesure du temps moyenne de

séjour de l'eau dans le système est nécessaire afin de le comparer avec le temps moyen caractéristique de la réaction. Par exemple, une adsorption apparente "irréversible" d'un radionucléide à vie longue peut souvent être considérée effectivement irréversible dans les aquifères d'eau parce que la vitesse d'eau est élevée, alors que la même réaction d'adsorption devrait être considérée comme totalement réversible à long terme (cas de l'élimination des déchets).

4. Classification et modélisation des isothermes

4.1. Les quatre principaux types d'isothermes

Giles et *al*, (1974) ont proposé une modélisation de la sorption isotherme, en outre ils ont proposé plusieurs types d'isothermes dont quatre sont maintenant connues comme les quatre principales formes d'isothermes. Elles sont représentées sur la Figure.III.4.

4.1.1. L'isotherme type "C"

La Figure.III.4a est une ligne qui passe par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de la substance qui reste dans la solution et la concentration adsorbée sur le solide est la même et cela à n'importe quel degré de concentration. Ce rapport est généralement appelé "coefficient de distribution" ou "coefficient de partage" K_d ou K_p [$L^3 M^{-1}$]. L'isotherme type "C" est souvent employé pour des calculs d'approximation plutôt que d'une description précise, parce qu'elle est simple à utiliser (utilise seulement pour une gamme étroite de contaminant ou de très faibles concentrations observées, telles que les traceurs de polluants). Mais la simplicité de cette isotherme ne doit pas justifier sa généralisation, afin d'éviter des conclusions erronées.

4.1.2. L'isotherme type "L"

Le rapport entre la concentration de la solution et la concentration adsorbée sur les solides diminue lorsque la concentration du soluté augmente, (Figure.III.4b). Cette relation qui représente une courbe concave correspond à une saturation progressive de la masse. On distingue généralement deux sous-groupes:

- (i) la courbe se termine par un plateau dit strict asymptotique (le solide a une capacité limitée de sorption), et
- (ii) pas de plateau clairement défini sur la courbe (Le solide a une grande capacité d'absorption).

Mais en pratique il y a souvent une difficulté de savoir si nous avons une isotherme qui appartient au premier ou au deuxième sous-groupe.

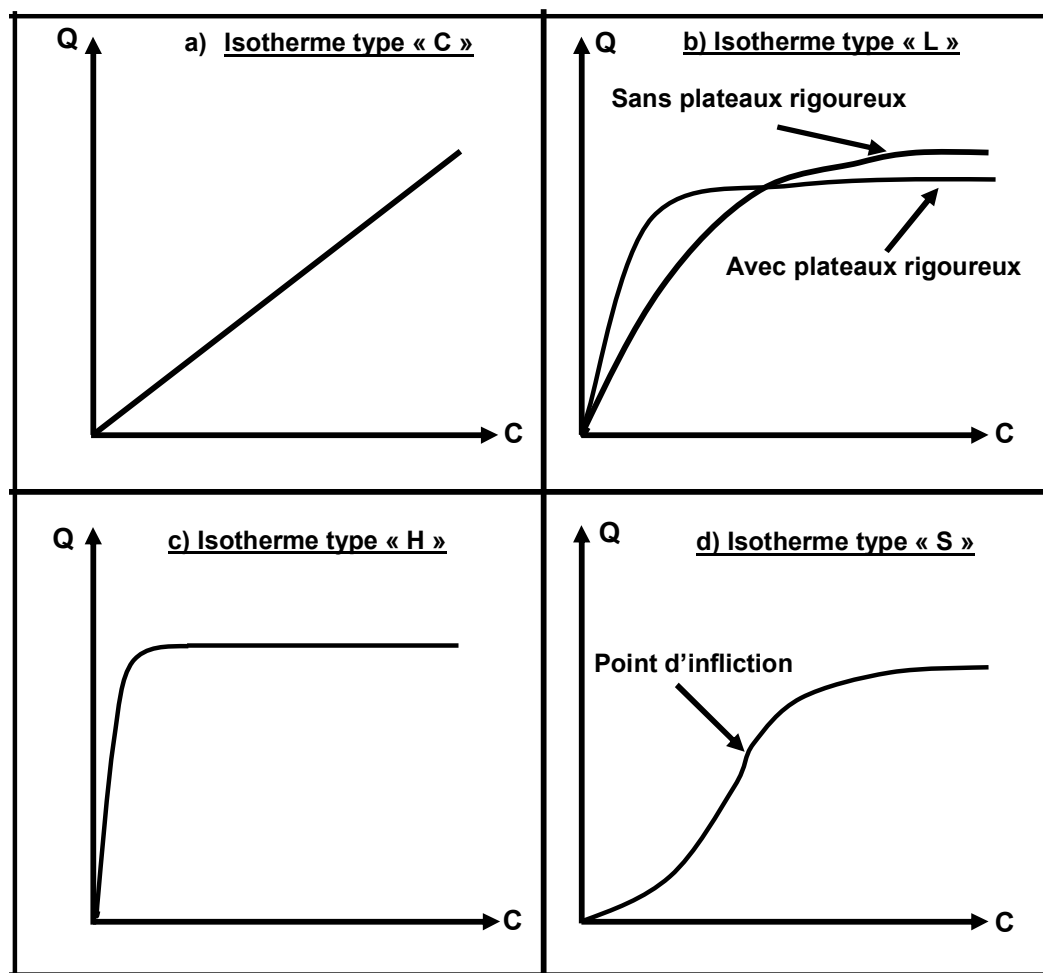


Fig.III.4—Les quatre principaux types d'isotherme (d'après Giles et *al*, 1974).

4.1.3. L'isotherme type "H"

Il s'agit que d'un cas particulier de l'isotherme type "L", où nous avons une pente très élevée (Figure.III.4c). Ce cas se distingue des autres par une saturation rapide et presque instantanée du solide.

4.1.4. L'isotherme type "S"

La forme de la courbe est sigmoïdale, donc a un point d'inflexion (Figure.III.4d). Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux types de mécanismes opposés. Par exemple les composés organiques non polaires représentent un cas typique: ils ont une faible adsorption avec les argiles. Mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbés

plus facilement (Pignatello, 2000). Ce phénomène est appelé "adsorption coopérative" (Hinz, 2001) il est également observé pour les agents de surface (par exemple, Smith et Galan, 1995; Groisman et *al*, 2004). La présence d'un ligand soluble peut également fournir une isotherme sigmoïde pour les espèces métalliques. A faible concentration de métaux, l'absorption est limitée, le ligand doit être saturée pour que ensuite l'adsorption se produit normalement (Sposito, 1984, p. 116). Le point d'inflexion représente alors la concentration pour laquelle l'adsorption dépasse la complexation (Limousin. G, 2006).

5. Modèles mathématiques

Lorsque la réaction d'adsorption est considérée comme étant instantanée, la concentration de soluté adsorbé Q et la concentration en solution C sont toujours en équilibre et reliées par une isotherme, déterminée à une température fixée.

5.1.1. Isotherme linéaire, réaction réversible

Le modèle le plus simple permettant de décrire un phénomène d'adsorption à l'équilibre est l'isotherme linéaire. Elle dérive d'une analyse simple de l'équation de transport : si on considère l'ensemble des éléments en solution, on montre alors que la relation entre C et Q est une isotherme linéaire, dans le cas des très faibles concentrations :

$$Q = K_d C \quad (\text{III.02})$$

Le coefficient K_d est un coefficient de distribution. Cette isotherme "type C" est appropriée pour les phénomènes dans lesquels les énergies d'adsorption sont uniformes quand la concentration augmente et la charge du sorbant est faible.

5.1.2. Isotherme non linéaire de Langmuir

Ce modèle a été développé avec l'hypothèse que la surface solide possède un nombre fini de sites d'adsorption, identiques et possédant la même énergie d'adsorption. Quand tous les sites sont remplis, la surface ne peut plus absorber de solutés. Considérons la réaction de sorption suivante:



D'après la loi d'action de masse, la constante thermodynamique de réaction, à une température donnée, s'écrit :

$$K_L = \frac{[QA]}{[A][Q]} \quad (\text{III.04})$$

Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée Q_{max} , La quantité d'adsorption maximale en monocouche s'écrit :

$$Q_{max} = [QA] + [Q] \quad (\text{III.05})$$

La même valeur s'écrit en fonction de $[QA]$ et $[A]$:

$$Q_{max} = [QA] \left(1 + \frac{1}{K_L \cdot [A]} \right) \quad (\text{III.06})$$

Nous en déduisons la relation suivante entre la masse sur la phase solide et la masse en solution :

$$[QA] = \frac{Q_{max}}{\left(1 + \frac{1}{K_L \cdot [A]} \right)} \quad (\text{III.07})$$

La forme de l'isotherme de Langmuir 1918 est donc la suivante :

$$Q = Q_{max} \frac{K_L C}{(1 + K_L C)} \quad (\text{III.08})$$

Nous voyons que la sorption est directement proportionnelle à Q_{max} . La Figure.III.5a montre l'effet de la valeur de K_L sur la sorption. Plus K_L est grand, plus la sorption est forte. Comme la surface ne peut plus absorber de solutés lorsque tous les sites sont remplis, l'adsorption augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de concentration du soluté aux faibles concentrations, et approche une valeur constante aux fortes concentrations.

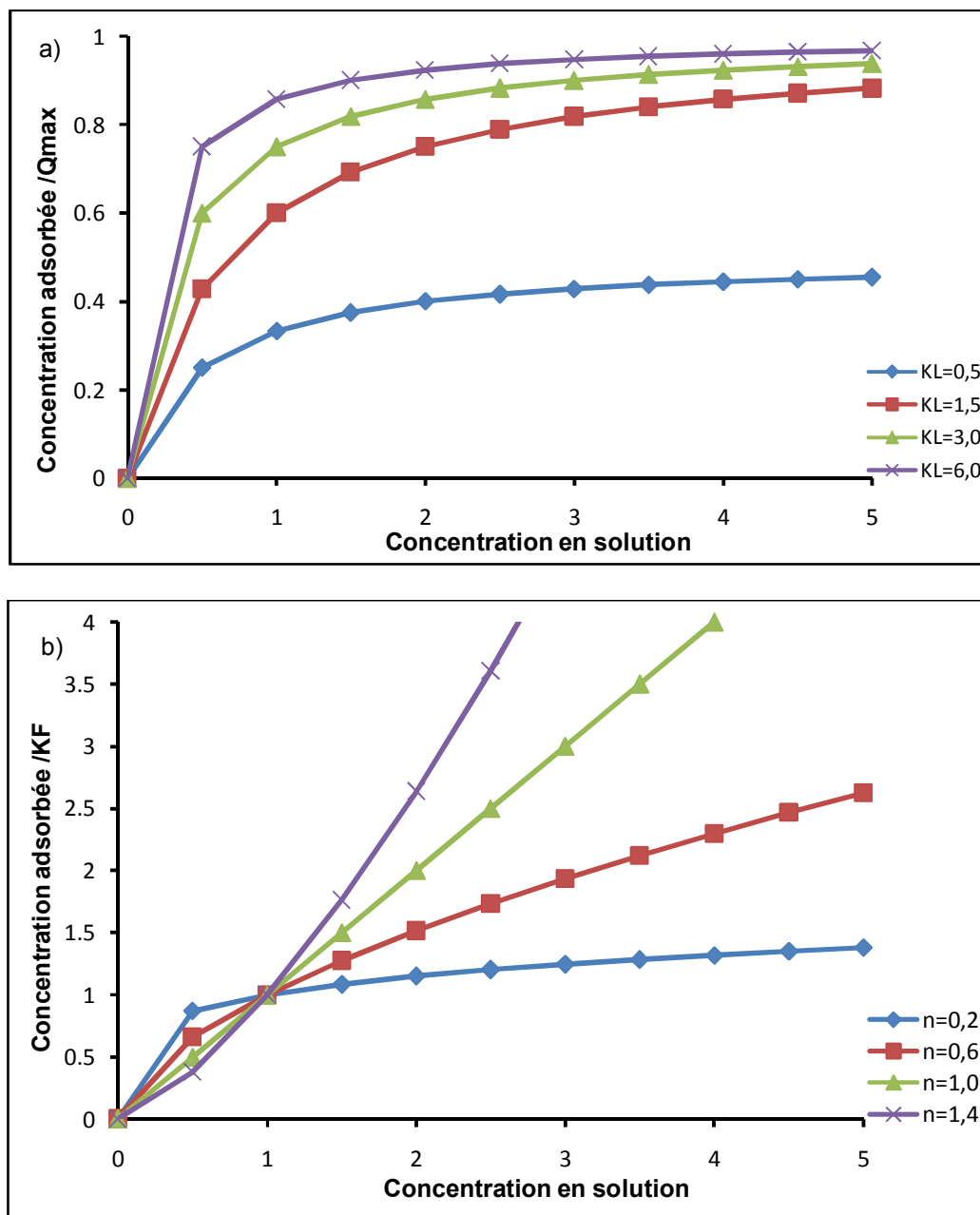


Fig.III.5 – Concentration adsorbée vs la concentration en solution en fonction de la valeur des paramètres pour l'isotherme de Langmuir (a) et l'isotherme de Freundlich (b)

5.1.3. Isotherme non linéaire de Freundlich

L'isotherme de Freundlich 1909 est probablement le plus utilisé des modèles d'isotherme non linéaire en hydrogéologie. Bien qu'à la fois son origine et ses applications soient pour la plus grande partie empiriques, il a été montré que ce modèle est rigoureux thermodynamiquement pour certains cas d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. La principale hypothèse sous-jacente à ce modèle est que le

nombre de sites d'adsorption est largement supérieur à la quantité de soluté. Considérons la réaction de sorption suivante :



D'après la loi d'action de masse, la constante thermodynamique de réaction, à une température donnée, s'écrit :

$$K'_L = \frac{[QA_n]}{[A]^n [Q]} \quad (\text{III.10})$$

Comme précédemment, nous pouvons écrire la quantité d'adsorption maximale :

$$Q_{max} = [QA_n] \left(1 + \frac{1}{K'_L [A]^n} \right) \quad (\text{III.11})$$

Soit la relation :

$$[QA_n] = \frac{Q_{max} \cdot K'_L \cdot [A]^n}{(1 + K'_L \cdot [A]^n)} \quad (\text{III.12})$$

Si, $[A]^n \cdot K'_L \ll 1$ nous pouvons simplifier l'équation (III.12) :

$$[QA_n] = Q_{max} \cdot K'_L \cdot [A]^n = K_F \cdot [A]^n \quad (\text{III.13})$$

La relation non linéaire entre C et Q s'écrit alors :

$$Q = K_F C^n \quad (\text{III.14})$$

Avec K_F constante positive qui se rapporte à la capacité de la sorption, et n , coefficient de Freundlich 1909 se rapportant lui à l'intensité de la sorption. La sorption est directement proportionnelle à K_F et décroît non linéairement avec la concentration en solution. La Figure.III.5b reporte l'effet de la valeur de n sur l'intensité de la sorption. Cet effet dépend de la valeur de la concentration : pour des

concentrations supérieures à 1, la sorption augmente avec le coefficient de Freundlich alors que pour des concentrations inférieures à 1, la sorption est plus forte pour de petits coefficients de Freundlich.

Cette isotherme a été appliquée pour décrire la sorption sur des sols de nombreux métaux (Adhikari et Singh, 2003) et composés organiques, notamment les pesticides (Xue et *al*, 1995). Des valeurs de n proches de 1 sont valides pour la plupart des contaminants organiques alors que de plus faibles valeurs (0,4-0,6) sont utilisées pour les métaux lourds et le phosphore.

5.2.1. Modèle linéaire

Le modèle linéaire s'écrit :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k_1 C - k_2 Q \quad (\text{III.15})$$

Avec k_1 et k_2 constantes cinétiques. Ce modèle s'écrit également :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \alpha (K_d C - Q) \quad (\text{III.16})$$

Avec, α constante chimique de cinétique d'adsorption linéaire (en Temp^{-1})

5.2.2. Modèle d'adsorption bilinéaire ou cinétique de Langmuir

La version cinétique de l'isotherme de Langmuir 1918 a été exprimée sous deux formes différentes :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \alpha \left(Q_{\max} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} - Q \right) \quad (\text{III.17})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \alpha (K_L \cdot C (Q_{\max} - Q) - Q) \quad (\text{III.18})$$

α : constante de cinétique (en temps^{-1})

5.2.3. Modèle réversible non linéaire ou cinétique de Freundlich

Le modèle de la cinétique de Freundlich décrit une situation dans laquelle la réaction de sorption est non linéaire alors que la désorption est linéaire.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \alpha (K_L \cdot C^n - Q) \quad (\text{III.19})$$

Ce modèle a été utilisé avec des valeurs de n inférieures à 1 (Gaston et Locke, 1994 et Selim et *al*, 1996).

6. Comment choisir parmi tant de modèles?

Le tableau.III.1 montre la diversité des formules qui existent pour la modélisation des isothermes de sorption et le tableau.III.2 présente d'autres formules utilisées pour la modélisation de la dépendance et de la cinétique entre l'adsorption/désorption. Ces formules peuvent être incluses dans les équations de transfert de solutés, par exemple par le biais des équations de convection ou de diffusion-dispersion (Selim, 1992). Le choix du modèle d'adsorption / désorption peut avoir une grande influence sur la prédiction des transferts de solutés (Brusseau, 1998). Un modèle idéal doit satisfaire quatre propriétés: il doit être efficace, globale, réaliste et prédictive (Barrow et Bowden, 1987).

Tableau.III.1– Certains modèles classiques d'équilibre de l'adsorption avec des formules analytiques

Forme de la courbe	Modèle	Formule
courbe « C »	linéaire	$Q = K_d C$
	Linéaire pour l'espèce i , en compétition avec d'autres espèces	$Q_i = \frac{K_d C_i}{\sum_{j=1}^n a_{i,j} C_j}$
	Freundlich	$Q = F C^n$
	Freundlich avec la concurrence entre deux espèces i et j	$Q_i = F_i C_i (a_{i,j} C_j)^{n_i-1}$
	Freundlich avec la concurrence entre les espèces m	$Q_i = F_i C_i (\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j)^{n_i-1}$
Courbe « L » ou « H »	Temkin	$Q = K_1 \ln(C) + K_2$
	Rothmund-Kornfeld (échange entre deux ions i et j)	$\frac{Q_i}{Q_j} = K_{ex} \left(\frac{C_i}{C_j} \right)^n$
	Langmuir	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1+LC}$
	Langmuir avec la concurrence entre deux espèces i et j	$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i C_i}{1+L_i C_i + L_j C_j}$
	Langmuir à la concurrence entre les espèces q	$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i C_i}{1+\sum_{j=1}^q L_j C_j}$
	Langmuir-Freundlich	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC^n}{1+(LC)^n}$
	Langmuir Généralisé	$\frac{Q}{Q_{max}} = \left(\frac{LC}{1+LC} \right)^n$
	Redlich–Peterson	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1+(LC)^n}$
	Toth	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{[1+(LC)^n]^{\frac{1}{n}}}$
	Hinz	$Q = Q_{max} \sum_{i=1}^{\omega} f_i \prod_{j=1}^{r_i} \left(\frac{A_{i,j} C^{p_{i,j}}}{1+B_{i,j} C^{q_{i,j}}} \right)^{r_{i,j}}$
Courbe « S »	Sigmoïde Langmuir	$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{LC}{1+LC+\frac{S}{C}}$

C: concentration aqueuse, Q : concentration solide. D'après : (Selim, 1999) et (Hinz, 2001)

Tableau III.2 – Certains modèles de cinétique classique d'adsorption / désorption avec des formules analytiques.

Modèle	Formule
Première ordre	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k_1 C - k_{-1} Q$
n^{th} ordre	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k_1 C^n - k_{-1} Q$
cinétique de Langmuir	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k_1 C (Q_{max} - Q) - k_{-1} Q$
Cinétique de Langmuir avec concurrence entre les espèces n	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k_{1,i} C_i (Q_{max} - \sum_{j=1}^n Q_j) - k_{-1,i} Q_i$
Elovich	$\frac{dQ}{dt} = k \exp(-PQ)$
Power	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k C^n Q^m$
Le transfert de masse (fraction d'eau immobile)	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k (C - C_{im})$
Premier ordre avec adsorption partielle pseudo-irréversibles	$\frac{dQ}{dt} = \frac{\theta}{\rho} k (C - C_{irr})$

C concentrations aqueuse ; Q concentration en solides ; t : le temps θ teneur en eau volumique ; ρ densité apparente. D'après: (Selim, 1999)

Ces quatre propriétés utilisées en même temps dans un seul modèle sont évidemment la pire des solutions (Brusseau, 1998) par ce que de nombreux mécanismes pourraient donner la même courbe d'évolution (voir section 5.2.2). Une méthode (étape par étape) doit être appliquée, en essayant d'abord d'utiliser le plus simple des modèles (ou le modèle le plus adéquat, basé sur une connaissance de la mécanique du système), puis de choisir un modèle plus complexe si nécessaire. Si un nouveau paramètre est introduit dans le modèle physique, sans aucune justification, la précision doit être vérifiée par des tests de sensibilité à des différentes conditions physiques et l'interprétation des résultats doit être conclue avec soin.

7. sorption et transport

Dans l'équation de transport des éléments, nous pouvons écrire que la variation de la concentration en solution est sous la forme suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (\text{III.20})$$

Avec ici Q , la masse d'éléments sorbes par unité de masse du solide (g/kg), C , la concentration en solution (g/cm^3), ρ la masse volumique du milieu poreux et θ la teneur d'eau.

Dans le cas d'une sorption instantanée, l'échange de soluté entre la phase mobile (fluide) et la phase immobile (solide) est rapide par rapport au transport. Dans ce cas, la variation de la concentration adsorbée est uniquement due à la variation de la concentration en solution. Ainsi, nous pouvons écrire:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{III.21})$$

L'équation gouvernant le transport (III.20) peut donc être modifiée sous la forme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{dQ}{dC} \right) = L(C) \quad (\text{III.22})$$

$$Q = f(C)$$

On introduit alors un facteur R dit facteur de retard tel que :

$$R = 1 + \frac{dQ}{dC} \frac{\rho}{\theta} \quad (\text{III.23})$$

8. Méthodes développées pour l'étude du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu

8.1. Sorption non linéaire à l'équilibre

Dans le cas d'une sorption non linéaire le coefficient de retard local dépend de la concentration en solution. Pour une sorption de type Langmuir, il s'écrit :

$$R_L(C) = 1 + \frac{Q_{max} \cdot K_L}{(1 + K_L C)^2} \frac{\rho}{\theta} \quad (\text{III.24})$$

Et dans le cas d'une sorption de type Freundlich :

$$R_F(C) = 1 + \frac{\rho}{\theta} n K_F C^{n-1} \quad (\text{III.25})$$

La Figure III.6 montre l'évolution du coefficient de retard en fonction de la concentration en solution.

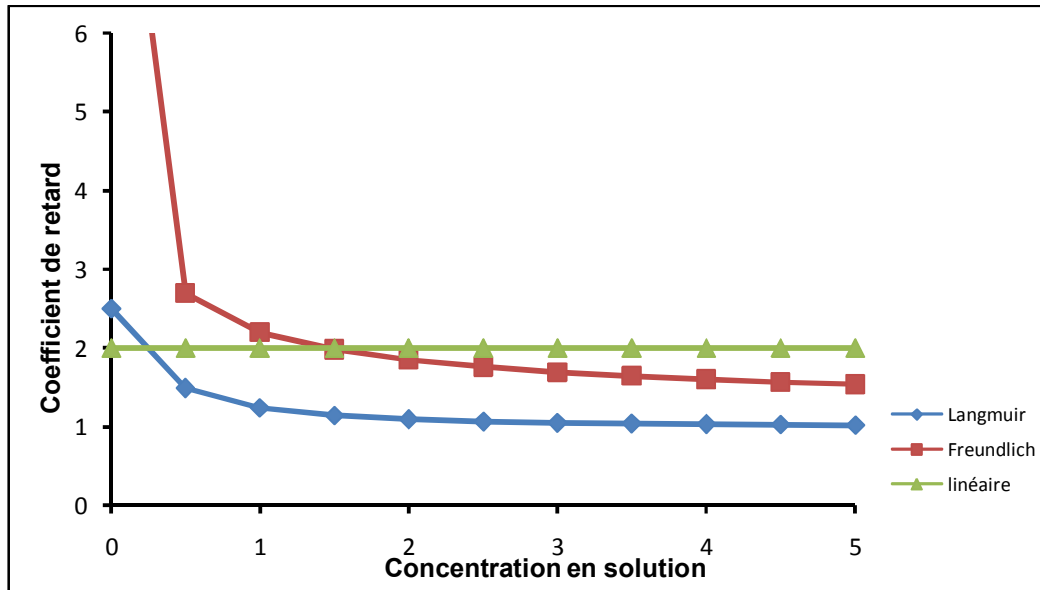


Fig. III.6 – Evolution du coefficient de retard local en fonction de la concentration en solution pour trois types d'isothermes.

De nombreuses études de terrain et de laboratoires ont suggéré que l'adsorption de nombreux solutés est non linéaire (Ball et Roberts 1991, Weber et *al*, 1991).

8.2. Interaction sols contaminants dans un milieu multiphasique (formulation générale).

Nous supposons que les solutés (contaminants) peuvent exister dans les trois phases (gaz, liquide et solide) et que la décomposition et le processus de production peuvent être différents dans chaque phase. L'interaction entre les phases solide et liquide peut être décrite par des équations non linéaires hors équilibre (non-equilibrium), tandis que les interactions entre les phases liquide et gazeuse sont supposées être linéaires et instantanées. Nous supposons en outre que les solutés sont transportés par convection et dispersion dans la phase liquide, ainsi que par diffusion en phase gazeuse (Simunek et van Genuchten, 1995). Dans le système du sol, nous supposons que l'interaction entre la concentration C_k dans la phase liquide est adsorbée sur la phase solide Q_k et régi par une relation asymétrique, par contre nous avons une interaction équilibrée entre la concentration C_k de la phase liquide et la phase gazeuse g_k . L'isotherme d'adsorption relative Q_k et C_k est décrite par une équation non linéaire généralisée de la forme :

$$Q_k = \frac{k_{s,k} C_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k C_k^{\beta_k}} \quad k \in (1, n_s) \quad (\text{III.26})$$

L'indice k représente le k^{th} nombre de la chaîne et n_s est le nombre de solutés impliqués dans la réaction en chaîne, k_s , k , et β_k, η_k sont des coefficients empiriques. Les isothermes d'adsorptions type Freundlich, Langmuir, et équations linéaires, sont des cas particuliers de l'équation (III.26). Lorsque $\beta_k = 1$, l'équation (III.26) devient l'équation de Langmuir, quand $\eta_k = 0$, l'équation (III.26) devient l'équation de Freundlich, et lorsque les deux paramètres $\beta_k = 1$ et $\eta_k = 0$, l'équation (III.26) conduit à une isotherme d'adsorption linéaire. Le transport de soluté sans adsorption est observé lorsque $k_{s,k} = 0$. Alors que les coefficients $k_{s,k}, \beta_k$ et η_k dans l'équation (III.26) sont supposés être indépendants de la concentration. Le concept de sorption des deux sites (van Genuchten et Wagenet, 1989) est utilisé pour permettre l'examen des réactions d'adsorption-désorption de hors équilibre. Le concept sorption des deux sites suppose que les sites de sorption peuvent être divisés en deux fractions:

$$Q_k = Q_k^e + Q_k^k \quad k \in (1, n_s) \quad (III.27)$$

La sorption Q_k^e sur une fraction des sites (sites type-1) est supposée être instantanée, tandis que la sorption Q_k^k sur les autres sites (type-2) est considérée comme dépendant du temps. A l'équilibre nous avons respectivement des sites type-1 (équilibre) et type-2 (cinétique).

$$Q_k^e = f Q_k \quad k \in (1, n_s) \quad (III.28)$$

Avec f est la fraction de sites d'échange supposé être en équilibre avec la phase liquide. Parce que les sites à sorption du type-1 sont toujours à l'équilibre, la différenciation de l'équation (III.28) donne immédiatement le taux de sorption pour les sites de type-1 (équilibre):

$$Q_k^k = (1 - f) Q_k, \quad k \in (1, n_s) \quad (III.29)$$

$$\frac{\partial Q_k^e}{\partial t} = f \frac{\partial Q_k}{\partial t}, \quad k \in (1, n_s) \quad (III.30)$$

La sorption sur les sites de type-2 hors équilibre est supposée être un processus de cinétique de premier ordre. D'après (Toride et al, 1993), l'équation du bilan de masse pour les sites de type-2 en présence de la production et la dégradation est donnée par :

$$\frac{\partial Q_k^k}{\partial t} = \omega_k \left[(1-f) \frac{k_{s,k} C_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k C_k^{\beta_k}} - Q_k^k \right] - (\mu_{s,k} + \mu'_{s,k}) Q_k^k + (1-f) \gamma_{s,k} \quad k \in (1, n_s) \quad (\text{III.31})$$

Avec, ω_k est la constante de vitesse d'adsorption de premier ordre pour le k^{th} soluté ; μ_s constante de vitesse de premier ordre pour les solutés adsorbés sur la phase solide ; μ'_s est similaire, vitesse d'adsorption de la chaîne de solutés adsorbés sur la phase solide offrant une connexion entre les espèces individuelles de la chaîne ; γ_s est une constante de vitesse d'ordre zéro de solutés adsorbés sur la phase solide.

9. équation gouvernante et modèle mathématique

L'équation au dérivée partielle régissant le transport hors équilibre (nonequilibrium) chimique des solutés associés à un phénomène de décroissance de premier ordre lors de l'écoulement transitoire dans un milieu poreux variablement saturé, est représenté sous la forme suivante :

$$-\theta R_k \frac{\partial C_k}{\partial t} - q_i \frac{\partial C_k}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij,k} \frac{\partial C_k}{\partial x_i} \right) + \mathcal{F}_k C_k + \mathcal{G}_k = 0, \quad k \in (1, n_s) \quad (\text{III.32})$$

$$R(C_k) = \mathcal{F}_k C_k + \mathcal{G}_k \quad (\text{III.33})$$

Avec ici, les operateurs $\mathcal{F}_k$ et $\mathcal{G}_k$ dans l'équation (III.32) représente la partie de la décroissance chimique elle est définie par le terme de réaction $R(C)$ équation (II.01):

$$\mathcal{F}_k(C_k) = -(\mu_{w,k} + \mu'_{w,k})\theta - (\mu_{s,k} + \mu'_{s,k})\rho f \frac{k_{s,k} C_k^{\beta_k-1}}{1 + \eta_k C_k^{\beta_k}} + S - \omega_k \rho \frac{(1-f)k_{s,k} C_k^{\beta_k-1}}{1 + \eta_k C_k^{\beta_k}} \quad (\text{III.34})$$

$$\mathcal{G}_k(C_k) = \left(\mu'_{w,k-1}\theta + \mu'_{s,k-1}f\rho \frac{k_{s,k-1} C_{k-1}^{\beta_{k-1}-1}}{1 + \eta_{k-1} C_{k-1}^{\beta_{k-1}}} \right) C_{k-1} + \mu'_{s,k-1}\rho Q_{k-1}^k + \gamma_{w,k}\theta + \gamma_{s,k}f\rho \quad (\text{III.35})$$

$$-Sc_{r,k} + \omega_k \rho Q_k^k, \quad k \in (2, n_s)$$

$$\mathcal{G}_1(C_1) = \gamma_{w,1}\theta + \gamma_{s,1}f\rho - Sc_{r,1} + \omega_1 \rho Q_1^k \quad (\text{III.36})$$

Avec, μ_w constante de vitesse de premier ordre de solutés dans la phase liquide, μ'_w constante de vitesse de premier ordre pour les chaines de solutés dans la phase liquide, γ_w constante de vitesse d'ordre zéro pour les solutés dans la phase liquide, ρ est la densité apparente du milieu poreux, c_r terme de la

concentration source, S terme de vitesse d'écoulement source. Le facteur de retard R_k dans l'équation (III.32) est donné par:

$$R_k(C_k) = 1 + \frac{\rho f k_{s,k} \beta_k C_k^{\beta_k - 1}}{\theta (1 + \eta_k C_k^{\beta_k})^2}, \quad k \in (1, n_s) \quad (\text{III.37})$$

L'équation (III.32) représente l'équation générale qui gouverne le transport dans les milieux poreux. Cette dernière est liée à l'équation d'écoulement à travers la relation:

$$\vec{q} = -\vec{K}(h) \cdot \vec{\nabla}(H) \quad (\text{III.38})$$

Le terme de la dispersion dans l'équation (III.32),

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad (\text{III.39})$$

Représente une approche pragmatique par lequel le calcul du transport réaliste peut être effectué sans décrire complètement le champ de vitesse hétérogène, qui, bien sûr, est impossible à faire dans la pratique. Bien qu'un grand nombre de différentes approches et théories ont été développées pour représenter le processus de dispersion, l'équation (III.32) est toujours la base de la plupart des simulations pratiques. Le tenseur de dispersion hydrodynamique des milieux poreux a été défini, par (Bear, 1972), dans les formes de composants suivants:

$$\bar{D}_{ij} = \lambda_T \cdot |q| \cdot \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{q_i q_j}{|q|} \quad (\text{III.40})$$

Où, λ_L et λ_T sont respectivement la dispersivité longitudinale et transversale $[L]$, q est le flux d'eau $[LT^{-1}]$, δ_{ij} est la fonction delta Kronecker égale à 1 si $i=j$, sinon 0.

Remarque : à partir de maintenant et à fin d'éviter une certaine condensation dans l'écriture des équations mathématique du transport (équations III-32 à III-36), nous écrivons uniquement l'équation générale sous sa forme allégée (sans les paramètres de réactivités et d'interactions des substances chimiques).

Chapitre-IV-

Modélisation mathématique et numérique du transfert en milieu poreux

Chapitre. IV

Modélisation mathématique et numérique du transfert en milieu poreux

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la description des méthodes mathématiques et numériques des écoulements des solutés en milieux poreux. Ces méthodes sont liées aux équations de l'hydrodynamique d'écoulements et à la physico-chimie des milieux poreux. L'écoulement hydrodynamique est régi par la loi de Darcy et une équation de continuité. Le transfert de masse qui est associé au mouvement de l'eau est décrit par l'équation classique de convection-diffusion (dispersion)-réaction. Le problème qui nous intéresse est donc modélisé par un système couplé composé d'une équation elliptique (écoulement : pression (charge hydraulique)-vitesse et d'une équation parabolique de type convection-diffusion-réaction (transport : concentration).

2. Conditions aux limites et conditions initiales

Dans le cadre de ce travail, notre problème est modélisé par un système composé d'une équation elliptique et d'une équation parabolique sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \vec{q} = -K(x)\nabla h \\ \text{div } \vec{q} = 0 \end{cases} \quad (\text{IV.01})$$

$$-\theta(x, t)R(x, t) \frac{\partial C}{\partial t} - \text{div}(D(x, \vec{q})\nabla C - \vec{q}C) + \mathcal{F}(x, t)C + \mathcal{G}(x, t) = 0 \quad (\text{IV.02})$$

La description des conditions aux limites et des conditions initiales permet la fermeture de ce problème, en donne un sens physique de la structure et en conditionne fortement la validité. Par exemple le bilan d'un aquifère ou d'un réservoir s'établit toujours à travers les limites. Donc il est avantageux pour la représentativité du modèle que les limites du domaine d'étude coïncident avec des limites physiques où

la description des flux puisse être effectuée de manière conceptuelle à partir des observations sur le terrain. Ici, pour étudier le problème (IV.01) et (IV.02), il faut spécifier les conditions aux limites et initiales pour les modèles d'écoulement (IV.01) et pour le modèle de transfert de matière (IV.02). Le tenseur de diffusion-dispersion D d'après (Mustapha, E.O, 2005) est donné par:

$$D(x, \vec{q}) = d_e I + |\vec{q}| [\lambda_L E(\vec{q}) + \lambda_T (I - E(\vec{q}))] \quad (\text{IV.02a})$$

Avec : $E_{ij}(\vec{q}) = \frac{q_i q_j}{|\vec{q}|^2}$, d_e est le coefficient de la diffusion moléculaire effective, λ_L et λ_T sont les dispersivités intrinsèques longitudinal et transversal respectivement.

2.1. Cas des modèles de l'écoulement

Pour étudier les équations décrivant l'écoulement il faut donner les caractéristiques qui expriment l'état initial ($t = 0$) et les conditions aux limites associées. Il y a deux types de conditions aux limites à regarder qu'il est possible de combiner entre elles :

-Condition de Dirichlet : la charge hydraulique (pression) est imposée sur les frontières concernées :

$$h(x, t) = h_0(x, t) \quad (\text{IV.03})$$

Où, h_0 est fonction connue.

Ce type de condition aux limites est, en général, nécessaire pour assurer l'unicité de la solution. Les situations naturelles qu'on peut trouver pour ce genre de conditions, sont variées et concernent plusieurs degrés d'échelle de la modélisation. Il peut s'agir d'un plan d'eau libre (lac, réservoir, cours d'eau, etc), d'un contact de la nappe avec une rivière, d'un seuil autorisant le déversement d'une nappe (source).

-Condition de Neumann : il s'agit d'imposer des débits à la frontière. Elles s'expriment par :

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = q_0(x, t) \quad (\text{IV.04})$$

Où, $\vec{n}$ est la normale unitaire à la frontière, q_0 est une fonction connue. Ces conditions peuvent être : des puits d'injection, de production ou de prélèvement à travers les frontières, un flux nul le long d'une partie imperméable.

-Condition mixtes : charge hydraulique imposée avec limitation du débit. L'existence d'une condition de charge imposée peut créer un échange de flux quelconque entre l'aquifère et le milieu extérieur, ce qui peut, dans certains cas, ne pas correspondre au comportement réel du système. Dans ce cas le flux aux limites est décrit en fonction de la charge, sous la forme combinée :

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = g_F(x, t)h + f_F(x, t) \quad (\text{IV.05})$$

Où, f_F et g_F sont des fonctions connues.

2.2. Cas des modèles de transfert

Dans notre cas, les conditions aux limites associées aux problèmes de transfert peuvent être :

- Conditions de Dirichlet : concentration imposée ($C(x_0, t) = C_0$)
 - Condition de Neumann : flux dispersif imposé ($D(x, t)\nabla C \cdot \vec{n} = c_1$) sur γ_1
 - Condition mixtes : flux total imposé ($D(x, t)\nabla C \cdot \vec{n} - C \cdot \vec{q} \cdot \vec{n} = c_2$) sur γ_2 ,
- et les conditions initiales sont données pour C à ($t=0$).

3. Modèle mathématique

Nous décrivons ici le modèle mathématique que nous allons traiter par la suite. Soit Ω un espace ouvert polygonal de frontière $\partial\Omega = \Gamma$ et $J =]0, T[$. On s'intéresse au modèle d'écoulement en milieux poreux donné par le système suivant :

$$\begin{cases} \vec{q} = -K(x)\nabla h & \text{dans } \Omega \times]0, T[\\ \text{div } \vec{q} = 0 & \text{dans } \Omega \times]0, T[\\ \vec{q} \cdot \vec{n}|_{\Gamma_D} = q_0 ; \vec{q} \cdot \vec{n}|_{\Gamma_{inj}} = 0 ; h|_{\Gamma_N} = h_0 & \text{sur }]0, T[\end{cases} \quad (\text{IV.06})$$

Equation en concentration :

$$\begin{cases} -\theta(x_i, t)R(x_i, t)\frac{\partial C}{\partial t} - \text{div}(D(x_i, \vec{q})\nabla C - \vec{q}C) + \mathcal{F}(x_i, t)C + \mathcal{G}(x_i, t) = 0 & \text{dans } \Omega \times]0, T[\\ C|_{\Gamma_D} = 0 ; D\nabla C \cdot \vec{n}|_{\Gamma_{inj}} = c_1 ; (D\nabla C - C\vec{q}) \cdot \vec{n}|_{\Gamma_N} = c_2 & \text{sur }]0, T[\\ C(x_i, t = 0) = C^0(x_i) & \text{sur } \Omega \end{cases} \quad (\text{IV.07})$$

Où la frontière est composée de trois parties telles que $\Gamma = \Gamma_{inj} \cup \Gamma_N \cup \Gamma_D$, h et $\vec{q}$ sont la charge hydraulique et la vitesse de Darcy du fluide, θ et K sont la teneur en eau et la perméabilité absolue du milieu poreux. R facteur de retard, q_0 est le flux imposé sur Γ_D et h_0 est la charge donnée sur Γ_N .

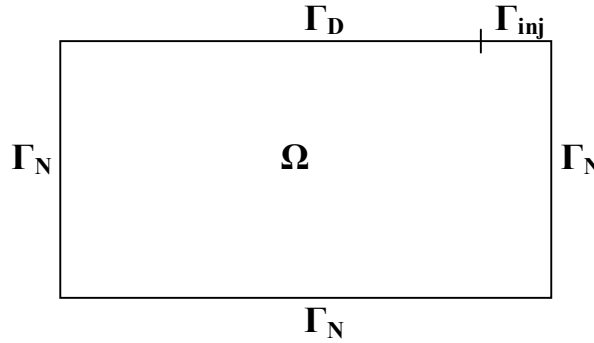


Fig.IV.1 –Domaine de travail.

L'équation gouvernante (IV.07) décrit les modifications transitoires de la concentration du soluté dans les eaux souterraines. Par conséquent, les conditions initiales sont nécessaires pour obtenir une solution de cette équation. La condition initiale sous une forme générale est écrite comme :

$$C(x, y, z, t) = C^0(x, y, z) \quad \text{dans } \Omega, \quad t \geq 0 \quad (\text{IV.08})$$

Où, $C^0(x, y, z)$ est une distribution de concentration connue, et Ω désigne le domaine simulé.

Pour le premier type de conditions aux limites, la concentration est spécifiée le long de la frontière et reste inchangé pendant toute la simulation,

$$C(x, y, z, t) = C^0(x, y, z) \quad \text{dans } \Gamma_{inj}, \quad t = 0 \quad (\text{IV.09})$$

$$C(x, y, z, t) = 0 \quad \text{dans } \Gamma_D, \quad t = 0 \quad (\text{IV.10})$$

Pour le second type de conditions aux limites, le gradient de concentration est spécifié à travers la frontière,

$$D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_i} n_i = c_1(x, y, z, t) \quad \text{sur } \Gamma_{inj} \quad t \geq 0 \quad (\text{IV.11})$$

Où, $c_1(x, y, z, t)$ est une fonction connue qui représente le flux de dispersion normal à la frontière Γ_{inj}
 $c_1(x, y, z, t) = 0$ cas particulier le long de frontières imperméables, n_i vecteur normal.

Pour le troisième type de conditions aux limites, à la fois la concentration et le gradient de concentration sont définie par:

$$D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_i} n_i - q_i C n_i = c_2(x, y, z, t) \quad \text{sur } \Gamma_N \quad t \geq 0 \quad (\text{IV.12})$$

Où, $c_2(x, y, z, t)$ est une fonction connue qui représente le flux total (dispersive et convective) normal à la frontière Γ_N . Cas des frontières imperméables, les flux à la fois de dispersion et convection sont égal à zéro donc $c_2(x, y, z, t) = 0$. Sur les entrées ou sorties des frontières, il est d'usage de supposer que le flux de convection domine le flux dispersif de sorte que l'équation ci-dessus peut être simplifiée:
 $-q_i C = c_2(x, y, z, t)$

4. Etude bibliographique sur les méthodes numériques de modélisation

L'approximation numérique des équations aux dérivées partielles (edp) modélisant les écoulements en milieux poreux est un problème important en pratique. Plusieurs méthodes numériques peuvent être utilisées pour résoudre ces équations. Parmi les premiers schémas développés, on peut citer les différences finies (DF) et les éléments finis (EF) (Russel. T, Wheeler. M, 1983 ; Weiser. A, Wheeler. M, 1988 ; Douglas et al, 1984 ; Arbogast. T, Kennan. PT., 1984). Ces schémas sont peu satisfaisants car ils sont non conservatifs. De manière précise, il n'y a pas de conservation de flux au niveau de l'élément. Ces schémas sont en effet conçus pour résoudre le problème en donnant comme résultat la fonction d'état, par exemple dans le problème qui nous intéresse, la charge hydraulique (pression). La vitesse de l'écoulement est donc déduite par différenciation de la variable d'état. Ceci génère des erreurs supplémentaires notamment en milieu fortement hétérogène. Comme l'équation en pression-vitesse et l'équation en concentration sont couplées via le terme de convection, une bonne approximation de la vitesse est indispensable dans la simulation numérique du transport. D'où l'apparition des méthodes éléments finis mixtes (EFM) (Meissner. U, 1973 ; Raviart. PA and Thomas. JM, 1977 ; Nedelec. J, 1986 ; Nedelec. J, 1980 ; Douglas et al, 1983) qui utilisent des formulations avec les deux inconnues (pression-vitesse) pallient à ce type d'insuffisance. La contrepartie de ces avantages réside, d'une part, dans l'accroissement substantiel du nombre et d'autre part, dans le fait que le système final à résoudre

n'est plus à matrice symétrique définie positive mais correspond à la détermination d'un point selle. En effet, lorsque nous abordons l'écoulement hydraulique en régime permanent, l'équation edp à traiter est une équation elliptique. L'utilisation de la méthode des EFM associée à un espace de Raviart-Thomas de plus bas degré (RT_0) pour discrétiser l'équation elliptique mène à la résolution d'un système linéaire dont la matrice associée n'est pas définie positive. L'une des approches utilisées pour ramener la résolution à celle d'un problème à matrice symétrique définie positive, consiste à dualiser les conditions de raccord des flux. Il s'agit d'introduire des multiplicateurs de Lagrange sur les arêtes pour obtenir la continuité des flux normaux à travers les interéléments. On obtient ainsi les méthodes des éléments finis mixtes hybrides (EFMH) (Chavent. G and Roberts. JE, 1991 ; Roberts. JE and Thomas. JM, 2000). Cette méthode est considérée comme méthode des éléments finis non-conformes. Cette technique réduit la formulation mixte, où les inconnues sont la charge hydraulique (pression) et la vitesse, à une formulation primale dont la seule inconnue est les multiplicateurs de Lagrange. Dans le cas d'une discrétisation rectangulaire et d'un tenseur de perméabilité diagonal, le travail effectué dans (Russel. T, Wheeler. MF, 1983) montre qu'en utilisant des formules spéciales pour l'intégration numérique, la méthode des EFM se réduit au schéma des DF. Dans le cas d'un maillage triangulaire, une nouvelle formulation mixte sans l'utilisation de formules d'intégration numérique, qui est équivalent à la méthode des EFMH, a été développée dans (Brezzi. F and Fortin. M, 1991). D'autres études comparatives entre les méthodes EFM et EFMH ont été abordées dans (Michel. A, 2003) (pour un maillage rectangulaire) et dans (Burkle. D and Ohlberger. M, 2002) (pour maillage triangulaire). Une étude comparative du comportement numérique de deux formulations EFM et EFMH a été traitée dans (Hoteit et al,) en montrant que la méthode des EFMH ne vérifie pas le principe du maximum discret, ce qui induit sous certaines hypothèses des résultats de calcul présentant des oscillations non physiques. La première solution pour remédier à ce problème est un raffinement global ou local du maillage. La deuxième idée est de trouver des méthodes d'intégration adéquates pour réduire la méthode des EFMH à un schéma des volumes finis (VF) et dans les deux cas le principe du maximum est respecté. Les méthodes des VF sont actuellement les plus utilisées pour la résolution numérique des edp issues des lois de conservations physique. Elles consistent à discrétiser sur chaque cellule, appelée volume de contrôle, la forme intégrale du problème à résoudre à la place de sa forme différentielle considérée en différences finies. La connaissance d'un tel schéma volumes finis repose donc sur l'approche des flux d'une manière à avoir la consistance et la conservation. L'avantage de ces méthodes réside dans leurs facilités d'adaptation aux géométries complexes comme c'est le cas dans de nombreux problèmes industriels. De plus, elles permettent de prendre en compte la présence des hétérogénéités et de traiter de façon naturelle les conditions aux limites. Ces méthodes permettent de

préserver des propriétés physiques intéressantes : conservation des flux élément par élément avec une stabilité numérique et une diffusion numérique minimale et respect du principe du maximum discret (Afif. M and Amaziane. B, 2002 ; Afif. M et Amaziane. B, 2003 ; Amirat et *al*, 2004 ; Burkle. D et Ohlberger. M, 2002). Une équation venant d'une loi de conservation a donc de bonnes chances de se trouver correctement discrétisée par une méthode des VF. Cette dernière exige de définir avec soin un maillage dual associé à un maillage primal (qui peut être triangulaire ou quadrilatère structuré ou non). Ceci donne l'idée de base du principe des VF ; comme leur définition précise est délicate et dépend de l'équation étudiée (la manière dont on partitionne Ω en petits volumes de contrôles dépend de la nature de l'équation : hyperbolique, elliptique, parabolique, ...), nous donnons dans ce qui suit différents maillages duaux utilisés dans le cas structuré ou non structuré et ensuite nous présentons quelques schémas VF utilisés dans la littérature pour trois problèmes différents : problème hyperbolique, problème elliptique et un problème de type convection-diffusion.

4.1. Maillage duaux dans le cas structuré

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à des discrétisations par volumes finis avec des maillages structurés. Tout d'abord nous introduisons les notations suivantes : soit $\mathcal{J}_h = \{t_0, \dots, t_N\}$ une partition de $J = [0, T]$, $\Delta t^n = t_{n+1} - t_n$ le pas de temps et $\Delta t = \max_n \Delta t^n$. $\mathcal{Q}_h := (M_{ij})$ une partition rectangulaire de Ω , où $M_{ij} = I_i \times I_j$, pour $i = 1, \dots, N_x$ et $j = 1, \dots, N_y$.

Ensuite, on désigne par $\mathcal{L}_h = \{(x_i, y_i); i = 1, \dots, N_x \text{ et } j = 1, \dots, N_y\}$ l'ensemble des sommets dans $\mathcal{Q}_h$. Maintenant pour construire le maillage dual, on distingue deux types : "cell vertex" et "cell centred". La première technique se définit comme indiqué dans la Figure IV.2. Les points de discrétisation forment naturellement un espace d'éléments finis, $Q_1([x_i, x_{i+1}] \times [y_i, y_{i+1}])$, puisque ces points de discrétisations définissent les rectangles $[x_i, x_{i+1}] \times [y_i, y_{i+1}]$. Les volumes de contrôle sont les cellules duales des points de discrétisation, c'est-à-dire les rectangles $[x_{i-1/2}, x_{i+1/2}] \times [y_{i-1/2}, y_{i+1/2}]$. Les points $x_{i+1/2}$ et $y_{i+1/2}$ sont les milieux des arêtes $[x_i, x_{i+1}]$ et $[y_i, y_{i+1}]$ respectivement. Dans le cas d'un problème purement diffusif, le schéma s'exprime comme un schéma éléments finis où les fonctions tests sont constantes par morceaux sur les volumes de contrôles M_{ij} .

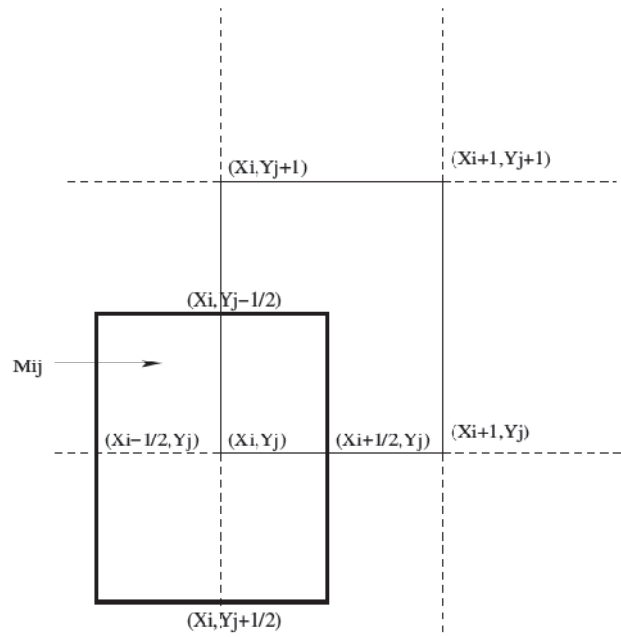


Fig. IV.2 –Cellule cell-vertex

La deuxième technique consiste à définir les volumes de contrôle de telle façon que les points de discrétisation soient les centres de gravité des cellules duales M_{ij} . Les points x_i et y_i sont les milieux des arêtes $[x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$ et $[y_{i-1/2}, y_{i+1/2}]$ respectivement Figure.IV.3. Le schéma s'exprime en localisant l'inconnue aux centres de gravité des cellules primales, en considérant les valeurs de la dérivée le long des arêtes comme une inconnue intermédiaire.

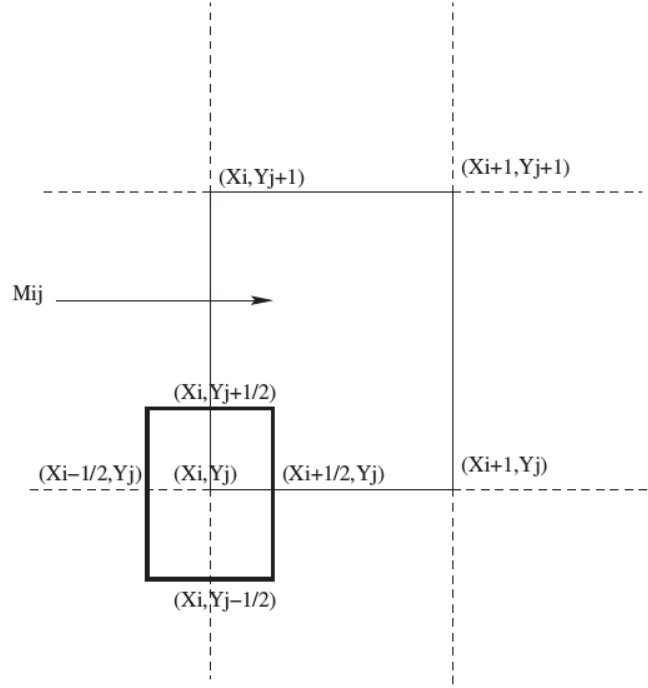


Fig.IV.3 –Cellule cell-centred

Le problème dans cette méthode est de trouver la formule d'intégration numérique qui permet d'éliminer le gradient dans le système discret.

4.2. Maillages duaux dans le cas non structuré

Pour généraliser la technique "cell-vertex" à un ensemble quelconque de discrétisation x_j dans Ω , il faut que les x_j permettent de construire un espace d'élément fini avec un degré de liberté par x_j , où les x_j sont les sommets associés à la triangulation $\mathcal{T}_h$ de Ω . Dans ce cas le maillage dual $\Sigma_h := M_j$ (voir Figures IV.4 et IV.5) est construit à partir de la triangulation primale $\mathcal{T}_h$. Le volume de contrôle M_j associé au sommet x_j est obtenu en joignant le barycentre de chaque triangle $T \in \mathcal{T}_h$ qui contient le sommet x_j avec le milieu de chaque arête de T contenant x_j . Le maillage dual Σ_h forme une partition de Ω . Quant à la méthode "cell-centred", les techniques utilisant la formulation mixte ne sont pas faciles à étendre aux maillages non structurés. Car il faut trouver la formulation variationnelle mixte et éventuellement l'intégration numérique adéquate pour éliminer l'inconnu flux dans le système discret. Ici les volumes de contrôles coïncident avec les triangles du maillage primal Figure.IV.6. Pour cette formulation, les degrés de liberté sont pris aux centres de gravité des triangles. Remarquons que dans la formulation utilisant le maillage "vertex-centred", il y a peu d'inconnues à évaluer, mais

l'inconvénient par rapport à celle utilisant "cell-centred" est que les aires des volumes de contrôles sont plus importantes.

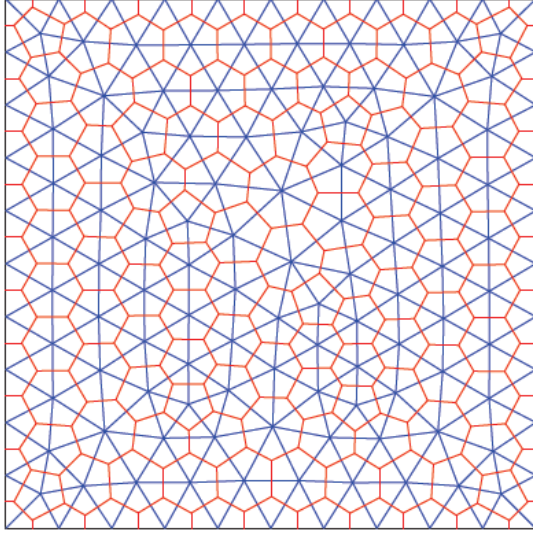


Fig.IV.4 – Maillage primal et dual

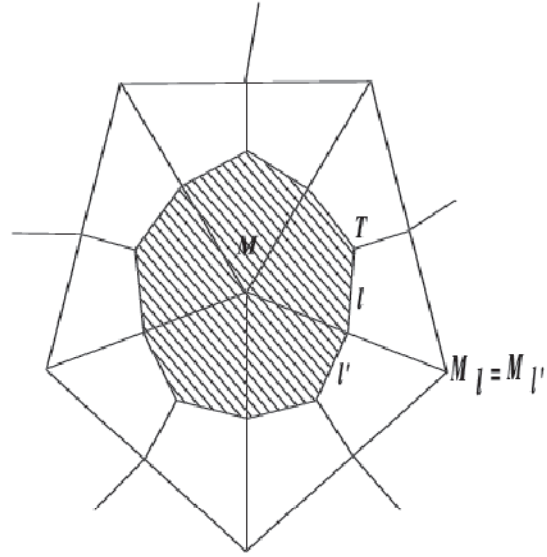


Fig.IV.5 – Cellule vertex-centred

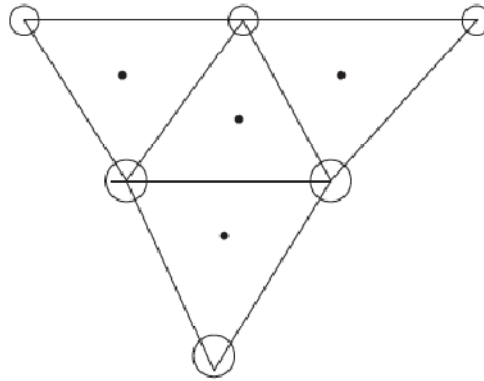


Fig.IV.6 – Cellule cell-centred

4.3. Schémas volumes finis pour une équation hyperbolique

Les premiers schémas VF développés sont apparus avec Godunov en 1959 pour un problème hyperbolique (Godunov. S.K, 1976 ; Koren. B and Vreugdenhil. CB, 2000 ; Morton. KW, 1996). Nous donnons ici une brève description du schéma de Godunov pour le problème de Cauchy suivant:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial f(u)}{\partial x} = 0, & x \in \mathbb{R}, \quad t > 0 \\ u(x, 0) = u_0(x) \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

On suppose que $f \in C^2(\mathbb{R})$, $u_0 \in L^\infty(\mathbb{R})$ et on pose $a(u) = f'(u)$. Soient $\Delta t, \Delta x$ les pas de temps et d'espace respectivement et $\lambda = \frac{\Delta t}{\Delta x}$

Pour résoudre le problème (IV.13), Godunov a développé un schéma numérique de type volumes finis qui est fondé sur la résolution d'un problème de Riemann localisé à chaque interface de maillage (Godunov. S.K, 1976 ; Koren. B and Vreugdenhil. CB, 2000). Le problème de Riemann est donné par :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial f(u)}{\partial x} = 0, \\ u(x, 0) = \begin{cases} u_l & \text{si } x < 0 \\ u_r & \text{si } x \geq 0 \end{cases} \end{cases} \quad (\text{IV.14})$$

Nous supposons dans toute la suite que le problème de Riemann (IV.14) admet une unique solution entropique $w_R(\cdot; u_l, u_r)$ qui s'écrit sous la forme suivante :

$$u(x, t) = w_R(x/t; u_l, u_r), \quad x \in \mathbb{R}, \quad t > 0 \quad (\text{IV.15})$$

Où w_R dépend seulement de la fonction f .

L'idée est de discrétiser au temps $t^n = \Delta t$ le champ inconnu $u^n(x)$ par volume fini, un champ constant sur chaque volume de contrôle $K =]x_{j-1/2}, x_{j+1/2}[$ i.e. $u^n(x) = u_j^n(x), x \in K$. Supposons connue $u^n = (u_j^n)_{j \in \mathbb{Z}}$ approximation de la solution (IV.13) au temps t_n , l'approximation u^{n+1} à l'instant t_{n+1} est obtenue comme suite :

Première étape :

On résout exactement le problème :

$$\begin{cases} \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial f(w)}{\partial x} = 0, & x \in \mathbb{R}, \quad t \in]t_n, t_{n+1}[\\ w(x, t_n) = u_\Delta(x, t_n), \end{cases} \quad (\text{IV.16})$$

Où u_Δ est définie par $u_\Delta = u_j^n, x \in]x_{j-1/2}, x_{j+1/2}[$. Puisque $u_\Delta \in L^\infty(\mathbb{R})$, ce problème admet une solution entropique. Notons que $u_\Delta(x, t_n)$ est constante sur chaque cellule $]x_{j-1/2}, x_{j+1/2}[$ et elle est

discontinue à chaque point $x_{j+1/2}$. Pour l'interface $x_{j+1/2}$, on définit un problème de Reimann entre les états u_j^n et u_{j+1}^n :

$$\begin{cases} \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial f(w)}{\partial x} = 0, \\ w(x, 0) = \begin{cases} u_j^n & \text{si } x < x_{j+1/2} \\ u_{j+1}^n & \text{si } x \geq x_{j+1/2} \end{cases} \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

La solution de ce problème est donné par :

$$u(x, t) = w_R \left(\frac{x - x_{j+1/2}}{t - t^n}; u_j^n, u_{j+1}^n \right), t \geq t^n \quad (\text{IV.18})$$

Les deux problèmes de Reimann voisins n'agissent pas l'un sur l'autre avant le temps Δt , c'est-à-dire que l'onde qui partira de $x_{j-1/2}$ n'atteindra pas les lignes $x = x_{j-1}$ et $x = x_j$ avant le temps Δt (Figure IV.8).

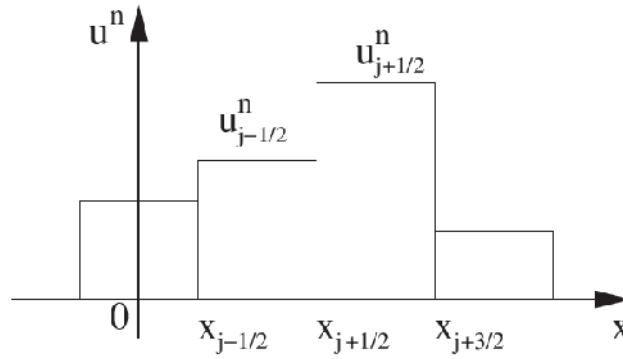


Fig.IV.7 –Discretisation au temps t^n du champ $u^n(x)$

Par conséquent le problème (IV.16) peut être vu comme superposition du problème de Reimann local. Sa solution explicite est donnée par :

$$w(x, t_{n+1}) = w_R \left(\frac{x - x_{j+1/2}}{\Delta t}; u_j^n, u_{j+1}^n \right), x \in]x_j, x_{j+1}[, j \in \mathbb{Z}, \quad (\text{IV.19})$$

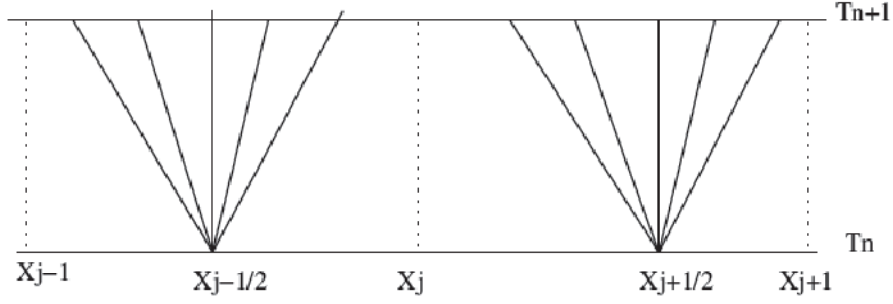


Fig.IV.8 –Solution du problème de Cauchy sous la condition de stabilité.

Deuxième étape :

u_j^{n+1} est défini comme la valeur moyenne de la solution (IV.19) dans la maille $[x_{j-1/2}, x_{j+1/2}]$.

$$u_j^{n+1} = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} w(x, t_{n+1}) dx \quad (\text{IV.20})$$

En utilisant (IV.19) et la CFL suivante :

$$\lambda_{\max}\{|a(u)|; u \text{ entre } u_{j+1}^n \text{ et } u_j^n\} < 1/2 \quad (\text{IV.21})$$

On obtient :

$$u_j^{n+1} = \frac{1}{\Delta x} \left[\int_0^{-\Delta x/2} w_R(x/\Delta t; u_j^n, u_{j+1}^n) dx + \int_{\Delta x/2}^0 w_R(x/\Delta t; u_{j-1}^n, u_j^n) dx \right]. \quad (\text{IV.22})$$

Pour avoir une expression plus simple de u_j^{n+1} , on intègre l'équation (IV.16) sur la cellule $]x_{j-1/2}, x_{j+1/2}[\times]0, \Delta t[$, on obtient :

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{\Delta t} \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} f(w) \right) dx dt \\ &= \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} (w(x, \Delta t) - w(x, 0)) dx + \int_0^{\Delta t} (f(w(x_{j+1/2} - 0, t)) - f(w(x_{j-1/2} + 0, t))) dt \\ &= \Delta x (u_j^{n+1} - u_j^n) - \Delta t (f(w_R(0^-; u_j^n, u_{j+1}^n)) - f(w_R(0^-; u_{j-1}^n, u_j^n))). \end{aligned}$$

La fonction $\xi \rightarrow f(w_R(\xi; u_l, u_r))$ est continue au point $\xi = 0$

Par suite on a :

$$f(w_R(0^+; u_l, u_r)) = f(w_R(0^-; u_l, u_r)).$$

Alors le schéma de Godunov est obtenu par :

$$u_j^{n+1} = u_j^n - \lambda \left[f(w_R(0; u_j^n, u_{j+1}^n)) - f(w_R(0; u_{j-1}^n, u_j^n)) \right] \quad (\text{IV.23})$$

Ce schéma est conservatif et le **flux numérique convectif** est donné par :

$$g^G(u, v) = f(w_R(0; u, v)),$$

Lorsque f est linéaire, ou plus généralement, quand f est convexe, le schéma de Godunov s'écrit sous la forme simple :

$$w_R(0; u, v) = \begin{cases} u & \text{si } a = f' > 0, \\ v & \text{si } a = f' < 0, \end{cases} \quad (\text{IV.24})$$

Alors que le flux numérique, dans ce cas, est donné par :

$$g^G(u, v) = \begin{cases} f(u) & \text{si } a > 0, \\ f(v) & \text{si } a < 0, \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

4.4. Schémas volumes finis pour une équation elliptique

Dans cette section, on donne quelques références bibliographiques sur les schémas volumes finis utilisés pour discrétiser une équation purement diffusif (IV.26) :

$$-\text{div}(K\nabla u) = f \quad \text{sur } \Omega \quad (\text{IV.26})$$

La méthode des volumes finis consiste à intégrer l'équation (IV.26) sur chaque volume de contrôle M . ce qui revient, grâce à la formule de Green, à chercher la méthode adéquate pour approcher l'intégrale $\int_e K\nabla u \cdot \vec{n}_{M,e}$ sur les interfaces e . La définition donc d'un tel schéma VF est liée au choix du volume de contrôle et de la méthode d'intégration adéquate pour approcher l'intégrale. Plusieurs types de schémas VF peuvent être utilisés pour approcher l'équation (IV.26). Un schéma VF pour un problème

elliptique a été étudié et analysé dans (Cai. Z and McCormick. S, 1990 ; Cai. et *al*, 1991) dans le cas isotrope. Dans le cas anisotrope on renvoie à (Chou. SH and Li. Q, 2000). Puisqu'on ne construit pas les flux de manière consistante, l'opérateur discret (la divergence discrète des flux) n'est pas consistant en général. En effet, l'utilisation d'un maillage non régulier pour approcher l'équation (IV.26) au sens des différences finies est insuffisante pour avoir la consistance (Eymard. et *al*, 2000). Par suite le schéma associé n'est pas forcément convergent. Plusieurs techniques permettent néanmoins de démontrer la convergence du schéma. D'autres schémas VF sont étudiés et développés, par exemple, dans le cas d'un écoulement en milieu poreux hétérogène, un schéma volumes finis a été développé pour traiter l'équation (IV.26) avec K discontinue et variant beaucoup. En utilisant les moyennes harmoniques de K , les méthodes volumes finis centrés sur les mailles permettant d'obtenir une bonne approximation de la vitesse de Darcy, tout en respectant les propriétés de conservations au niveau de la maille de discrétisation. En résumé, les techniques de discrétisation, qui ont fait l'objet d'une analyse mathématique, associent à la solution approchée une fonction dérivable d'un espace de type éléments finis, ou bien supposent que le flux est approché de manière consistante par différences finies dans la direction perpendiculaire à l'interface e . Dans le cas des maillages non conformes, une nouvelle technique qui dite "cellules diamants" a été utilisée (Coudier et *al*, 1998). Elle consiste à reconstruire le gradient complet de la solution approchée en chaque nœud du maillage pour calculer le gradient dans la direction tangentielle à l'interface.

4.5. Schémas volumes finis pour une équation de convection-diffusion

Le problème qui nous intéresse est modélisé par un système d'équation composé par une équation elliptique et une équation de type convection-diffusion (Mustapha. E.O, 2005). Nous avons présenté précédemment des schémas VF d'une équation hyperbolique et elliptique, il nous reste à étudier l'équation de convection-diffusion. Pour cela on considère le problème suivant :

$$\operatorname{div}(-D\nabla C + \vec{q}C) = f. \quad (\text{IV.27})$$

Comme dans le cas elliptique, le principe des schémas VF est le suivant : on considère une partition primale $\mathcal{T}_h$ de Ω qui peut être d'éléments quelconques (triangle, rectangle, tétraèdre,...), ensuite on construit une partition duale Σ_h de Ω à partir de la partition primale $\mathcal{T}_h$. Les éléments de Σ_h sont appelés volumes de contrôle M . à chaque volume de contrôle, on associe une inconnue C_M . En intégrant l'équation (IV.27) sur chaque volume de contrôle M on obtient le système discret suivant :

$$\sum_{e \in \partial M} (G_{M_e}(C_M) + F_{M_e}(C_M))|e| = \int_M f \quad (\text{IV.28})$$

Où, G_{M_e} et F_{M_e} sont les flux numérique de convection et de diffusion respectivement au travers des interfaces e qui composent la frontière de M orienté vers l'extérieur de M . Ils doivent approcher les flux exacts $-\int_e D_e \nabla C_e \cdot \vec{n}_{M_e}$. La définition d'un tel schéma VF pour une équation de convection-diffusion repose donc sur la détermination de G_{M_e} et F_{M_e} de telle manière à avoir la conservation et la consistance. Le schéma de Godunov est le schéma le plus utilisé pour déterminer le flux numérique associé au terme de convection, car il est consistant et conservatif par définition. Quant au terme de diffusion, les techniques d'approximations varient suivant la nature de maillage et le tenseur de diffusion D . Dans le cas où la fonction D est linéaire, on trouve dans (Chernogorova et al, 2002) un schéma VF, 1D et 2D, utilisé pour traiter un problème d'interface. La technique utilisée consiste à modifier le schéma classique, en faisant un développement asymptotique de la solution à chaque nœud au voisinage du point d'interface, utiliser les conditions d'interface dans le but de transformer les dérivées à gauche et à droite de l'interface. L'intérêt de cette approximation est qu'elle assure que l'erreur de troncature pour les flux soit d'ordre 2. Plusieurs auteurs ont traité l'équation de convection-diffusion par un schéma VF en combinant la méthode des éléments finis et le schéma décentré amont. Dans (Lazarov. et al. 1995), on trouve un schéma VF pour une équation de convection-diffusion qui combine la méthode des EFM et des VF. Un autre schéma VF a été développé dans (Eymard. et al, 2004) en combinant la méthode des EFMH et le schéma VF. L'inconvénient de ces approches est qu'il faut choisir toujours deux types de maillage (primal et dual).

5. Schéma combiné éléments finis mixtes-volumes finis

Cette partie est organisée comme suit : dans la section (5.1), on introduit les hypothèses sur les données du système (IV.06) et (IV.07), sous lesquelles le système d'équations sera discrétisé. On utilise une méthode EFM pour approcher l'équation de Darcy (IV.06) et un schéma VF, pour approcher l'équation de la concentration (IV.07). Ces méthodes permettant d'avoir des propriétés physiques intéressantes : conservation de la masse, principe du maximum discret, prise en compte de l'anisotropie. Pour l'implémentation numérique, on utilise l'élément fini triangulaire de Raviart-Thomas de bas degré (RT_0) pour approcher l'équation de Darcy et la discrétisation de la concentration utilise un maillage dual déstructuré de type Voronoï. On utilise un schéma de Godunov pour approcher le terme convectif et une approximation éléments finis P_1 pour le terme diffusion. Le schéma considéré est semi-

implicite : explicite pour la convection et implicite pour la diffusion. Dans la section (5.2), on décrit la méthode EFM utilisée pour discréter l'équation elliptique (IV.06). Le schéma VF que nous avons utilisé pour approcher l'équation de la concentration (IV.07) sera présenté dans la section (5.3).

5.1. Notations et discrétisation

A fin de décrire la discrétisation numérique du problème couplé (IV.06)-(IV.07), nous donnons quelques notations. Soit $\mathcal{T} = \{t_0, \dots, t_N\}$ une partition de $J = [0, T]$, $\Delta t^n = t_{n+1} - t_n$ désigne le pas du temps de $\mathcal{T}$ et $\Delta t = \max_n \Delta t^n$. Ensuite, on note par $(\Lambda_h)_{h>0}$ une triangulation admissible de Ω , telle que $\bar{\Omega} = \bigcup_{\mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}} \bar{\mathcal{T}}$. La triangulation $(\Lambda_h)_{h>0}$ est appelée maillage primal. Soit $\mathcal{L}_h = \{x_j; j \in I\}$ l'ensemble des sommets dans $(\Lambda_h)_{h>0}$ où I est l'indice associé à l'ensemble, et N_v est le nombre des sommets dans $(\Lambda_h)_{h>0}$. $\mathcal{E}_h$ représente l'ensemble des arêtes [resp. faces] en 2D [resp. 3D] de Λ_h . Pour une discrétisation par volumes finis, nous aurons besoin d'un maillage dual Σ_h dont les éléments sont appelés volumes de contrôle. Le volume de contrôle M_j associé à chaque sommet $x_j, j \in I$ est obtenu comme suit : Dans le cas 2D, on joint le barycentre de chaque triangle $\mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$, contenant le sommet x_j , avec le milieu de chaque arête de $\mathcal{T}$ contenant x_j . De cette façon, nous obtenons la frontière ∂M_j de la cellule "vertex-centred" M_j (voir la Figure IV.9). Dans le cas 3D on joint le barycentre $x_{\mathcal{T}}$ du tétraèdre $\mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$ avec le barycentre $x_{jll'}$ des quatre faces $(x_j x_l x_{l'})$ de $\mathcal{T}$, et dans les faces correspondantes, les points $x_{jll'}$ sont connectés avec le point milieu $x_{jl'}$ de l'arête $(x_j, x_{l'})$. Finalement le volume de contrôle M_j est défini en réunissant les quatre parties de $\mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$ qui ont les mêmes sommets x_j (Figure IV.10). Le maillage dual Σ_h construit une partition de Ω . Enfin, nous introduisons les notations suivantes : $|M_j| := \text{aire de } M_j \in \Sigma_h$, $|\mathcal{T}| := \text{aire de } \mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$ et $\vec{n}_{ij} :=$ le vecteur unitaire normal à M_j vers $M_i, j \in I$. Avant de présenter la discrétisation du système (IV.06)-(IV.07), on donne quelques notations :

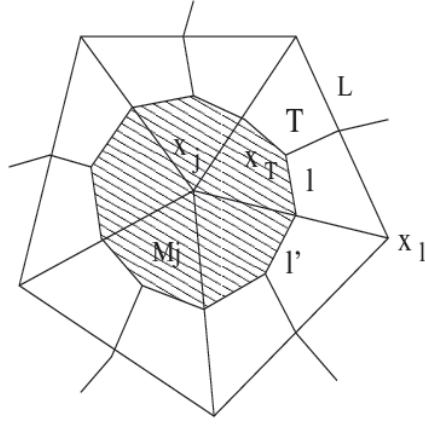


Fig.IV.9 –Cellule ‘vertex-centered’
en 2D

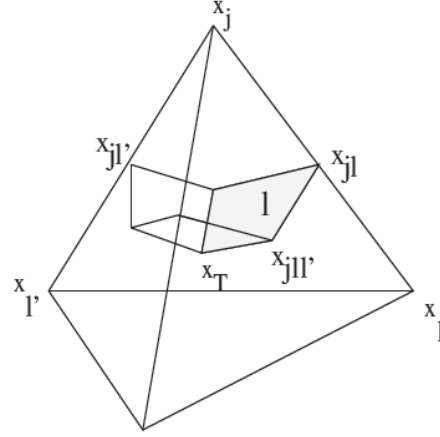


Fig.IV.10 –Une partie de la cellule ‘vertex-centered’
en 3D

- $N_j^0 = \text{card} \{l \in \partial M_j\}$.
- $M^0 = \text{card} \{M_j \in \Sigma_h\}$.
- $h = \min\{|l|, l \in \partial M_j, M_j \in \Sigma_h\}$.
- $H = \max\{|L|, L \in \partial \mathcal{T}, \mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}\}$.
- $\delta_{jl} = \delta(x_j, x_l)$ est la distance euclidienne entre x_j et x_l .
- $\theta_j = \frac{1}{|M_j|} \int_{M_j} \theta(x) dx$ et $R_j = \frac{1}{|M_j|} \int_{M_j} R(x) dx$.
- $\mathcal{F}_s^n = \frac{1}{\Delta t^n |M_j|} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{M_j} \mathcal{F}(x, t) dx dt$ et $\mathcal{G}_s^n = \frac{1}{\Delta t^n |M_j|} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{M_j} \mathcal{G}(x, t) dx dt$
- $C_j^0 = \frac{1}{|M_j|} \int_{M_j} C^0(x) dx$ et $R_j = \frac{1}{\Delta t^n |M_j|} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{M_j} R(x, t) dx dt$

Dans la suite, nous supposons que les données du problème vérifient :

(A₁) Ω est un polygonal borné de $\mathbb{R}^d$.

(A₂) $\theta \in L^\infty(\Omega), 0 < \theta_- \leq \theta(x, t) \leq \theta^+ \leq 1$ p.p. dans Ω .

(A₃) $C^0 \in L^\infty(\Omega), 0 \leq C^0(x, t) \leq 1$ p.p. dans Ω , $R \in L^\infty(\Omega)$, $R(x, t) \geq 0$ p.p. dans Ω .

(A₄) D et K sont deux tenseurs uniformément bornés, symétriques et définis positifs.

(A₅) $\vec{q} \in (L^\infty(\Omega))^d$ p.p. dans $]0, T[$, $q_0 \geq 0$ et $\int_{\Gamma_N} \vec{q} \cdot \vec{n} ds = \int_{\Gamma_{inj}} \vec{q} \cdot \vec{n} ds$ p.p. dans $]0, T[$.

(A₆) $\mathcal{F} \in L^2(Q), \mathcal{F}(x, t) \geq 0$ p.p. dans Q . et $\mathcal{G} \in L^2(Q), \mathcal{G}(x, t) \geq 0$ p.p. dans Q .

(A₇) pour $d=2$, la triangulation $(\Lambda_h)_{h>0}$ de Ω est telle que tous les angles des triangles $\mathcal{T}$ sont inférieurs à $\pi/2$.

(A₈) $\gamma H \leq |M_j|^{1/d} \leq \beta h, \forall j \in I$, où $\beta \geq \gamma > 0$ sont constantes indépendantes de h .

(A₉) $h^d \leq |\mathcal{T}| \leq H^d, \forall \mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$.

5.2. Discrétisation par EFM de l'écoulement

L'équation de pression (charge hydraulique) et l'équation de concentration sont couplées via le terme de convection, donc une bonne approximation de la vitesse $\vec{q}$ est très importante dans la simulation numérique du transport. La discrétisation du problème (IV.06) à l'aide d'une méthode des éléments finis conformes aboutit à des schémas non conservatifs. Plus précisément, il n'y a pas de conservation de flux au niveau de l'élément. De plus, la vitesse de Darcy est déduite par différenciation de la pression (charge hydraulique), et ceci génère des erreurs supplémentaires notamment en milieu fortement hétérogène. Les méthodes EFM utilisant des formulations avec les deux inconnues (pression et vitesse) pallient ce type d'insuffisance. La contrepartie de ces avantages réside, d'une part, dans l'accroissement substantiel du nombre d'inconnues, et d'autre part, dans le fait que le système final à résoudre n'est plus à matrice symétrique définie positive mais correspond à la détermination d'un point selle. Pour cela, nous avons choisi la méthode des EFM pour discrétiser l'équation de l'écoulement. L'élément fini triangulaire de Raviart-Thomas de bon degré est utilisé pour approcher la vitesse de Darcy. Avant de donner le problème discret, on donne une formulation variationnelle mixte pour l'équation de Darcy (IV.06). Tout d'abord, nous introduisons les espaces suivants :

$$X_0 = \{\vec{s} \in H(\text{div}, \Omega) \mid \vec{s} \cdot \vec{n} = 0 \text{ on } \Gamma_{in}\} \text{ et } M = L^2(\Omega),$$

$$\text{Où, } H(\text{div}, \Omega) = \{\vec{s} \in L^2(\Omega) \mid \text{div } \vec{s} \in L^2(\Omega)\}$$

Pour $\vec{r}, \vec{s} \in X_0, v \in M$, on définit les formes bilinéaires a et b comme suit:

$$a(\vec{r}, \vec{s}) = \int_{\Omega} K^{-1}(x) \vec{r} \cdot \vec{s} d\Omega$$

$$b(\vec{r}, v) = - \int_{\Omega} v \text{div} \vec{r} d\Omega$$

Et la forme linéaire $L(\cdot)$:

$$L(s) = - \int_{\Gamma} h_0 \vec{s} \cdot \vec{n} ds$$

La formulation mixte du problème (IV.06) est donné par: pour p, p, t dans $]0, T[$

$$\begin{cases} (\vec{q}(t), h(t)) \in X_0 \times M \\ a(\vec{q}(t), \vec{s}) + b(h(t), \vec{s}) = L(\vec{s}) & \forall \vec{s} \in X_0 \\ b(\vec{q}(t), v) = 0 & \forall v \in M \end{cases} \quad (\text{IV.29})$$

La charge hydraulique h et la vitesse $\vec{q}$ sont approchées dans deux espaces de dimension finie, M^h et X_0^h respectivement, qui sont définis comme suit:

$$X_0^h = \{ \vec{s}_h \in L^2(\Omega), \vec{s}_h \cdot \vec{n} = 0 \text{ sur } \Gamma_D, \vec{s}_h|_{\mathcal{T}} \in RT_0(\mathcal{T}); \forall \mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0} \}, \quad (\text{IV.30})$$

Où, RT_0 est l'élément fini de Raviart-Thomas de bas degré défini par:

$$RT_0(\mathcal{T}) = \{ \vec{s} = \vec{\alpha} + \beta x : \vec{\alpha} \in R^d, \beta \in R \}, \quad (\text{IV.31})$$

Où, $x = (x_1, \dots, x_d)^t$. Enfin on définit le sous-espace de dimension finie M^h de $L^2(\Omega)$ correspondant à $(\Lambda_h)_{h>0}$ comme suit:

$$M^h = \{ v^h \in L^2(\Omega), v^h|_{\mathcal{T}} = Cte; \forall \mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0} \}, \quad (\text{IV.32})$$

Alors la forme approché du problème (IV.29) est donnée par:

$$\begin{cases} \text{Trouver } (\vec{q}(t), h(t)) \in X_0^h \times M^h \text{ telles que:} \\ a(\vec{q}_h(t), \vec{s}_h) + b(h_h(t), \vec{s}_h) = L(\vec{s}_h) & \forall \vec{s}_h \in X_0^h \\ b(\vec{q}_h(t), v_h) = 0 & \forall v_h \in M^h \end{cases} \quad (\text{IV.33})$$

5.3 Discrétisation par VF de l'équation de la concentration

La méthode numérique utilisée dans cette section pour approcher l'équation de la concentration, est basé sur un schéma Volumes Finis de type "vertex-centered". Le terme de convection est approché par un schéma décentré de Godunov (Godunov. S.K, 1976) et une approximation élément fini P_1 pour la diffusion. Le schéma considéré est semi implicite: explicite pour la convection et implicite pour la diffusion. La discrétisation par VF utilise un maillage dual déstructuré de type Voronoi (Mustapha. E.O, 2005). Le volume de contrôle sur lequel le schéma sera défini est illustré dans les Figures (IV.9), (IV.10). En intégrant l'équation (IV.07) sur $M_j \times [t_n, t_{n+1}]$, on obtient le schéma suivant:

$$\theta_j R_j (C_j^{n+1} - C_j^n) |M_j| = \sum_{l \in \partial M_j} (U_{jl} - Q_{jl}) - \Delta t^n |M_j| \mathcal{F}_j^n C_j^{n+1} - \Delta t |M_j| \mathcal{G}_j^n, \quad (\text{IV.34})$$

Où, U_{jl} et Q_{jl} sont le flux convectif et le flux diffusif respectivement, à travers une arête l .

$$U_{jl} := \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_l C \vec{q} \cdot \vec{n}_{jl} ds dt \quad (\text{IV.35})$$

$$Q_{jl} := \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_l D \nabla C \cdot \vec{n}_{jl} ds dt \quad (\text{IV.36})$$

La connaissance du schéma volumes finis repose sur la détermination des flux numériques U_{jl}^* et Q_{jl}^* correspondants à U_{jl} et Q_{jl} .

5.3.1 Flux de convection

Le flux numérique de convection est déterminé à l'aide du schéma décentré de Godunov :

$$U_{jl}^*(\vec{q}, C_j, C_l) = q_{jl}^+ C_j^n + q_{jl}^- C_l^n, \quad (\text{IV.37})$$

Avec: $q_{jl}^{\pm} = \int_l (\vec{q}_h^n \cdot \vec{n}_{jl})^{\pm} ds$ et $\vec{q}_h^n := \vec{q}_h(t_h)$

5.3.2 Flux de diffusion

Pour exprimer le flux de diffusion à travers chaque arête, on approche le gradient de l'inconnue C dans $(\mathcal{T}_h)_{h>0}$ par une approximation élément fini P_1 d'ordre 1. En effet :

Pour tout $\mathcal{T} \cap M_j \neq \emptyset$ on a :

$$\sum_{l \in \partial M_j} D_l(\vec{q})(\nabla C)_l \cdot \vec{n}_{jl} ds |l| = \sum_{\mathcal{T} \cap M_j} D_{\mathcal{T}}(\vec{q})(\nabla C)_{\mathcal{T}} \cdot \vec{n}_{jl} ds |l|,$$

Où :

$$D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) = \frac{1}{|\mathcal{T}| \Delta t^n} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{\mathcal{T}} D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) dx dt \quad (\text{IV.38})$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l \in \partial M_j \cap \mathcal{T}} D_{\mathcal{T}}(\vec{q})(\nabla C)_{\mathcal{T}} \cdot \vec{n}_{jl} ds |l| &= (\nabla C)_{\mathcal{T}} \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \sum_{l \in \partial M_j \cap \mathcal{T}} \vec{n}_{jl} |l| \\
 &= -(\nabla C)_{\mathcal{T}} \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \sum_{l \in \partial \mathcal{T} \cap M_j} \vec{n}_{\mathcal{T}l} |l| \\
 &= \frac{(\nabla C)_{\mathcal{T}}}{2} \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \vec{n}_{\mathcal{T}L} |L|
 \end{aligned} \tag{IV.39}$$

Où $L \in \partial \mathcal{T}$ tel que $L \cap M_j = \emptyset$. Soit $N_{M_l \mathcal{T}}$ les fonctions de bases de l'élément fini P_1 . Pour tout $\mathcal{T} \cap M_j \neq \emptyset$ on a :

$$\nabla N_{M_j \mathcal{T}} := -\frac{|L|}{2|\mathcal{T}|} \vec{n}_{\mathcal{T}l}$$

Alors on exprime $(\nabla C)_{\mathcal{T}}$ sur chaque triangle $\mathcal{T} \in (\Lambda_h)_{h>0}$ à l'aide de l'approximation P_1 on trouve :

$$\begin{aligned}
 (\nabla C)_{\mathcal{T}} &= \sum_{M_l \cap \mathcal{T} \neq \emptyset} C_{M_l} \nabla N_{M_l \mathcal{T}} = \sum_{M_l \cap \mathcal{T} \neq \emptyset} (C_{M_l} - C_{M_j}) \nabla N_{M_l \mathcal{T}}, \\
 &= \sum_{l \in M_j \cap \mathcal{T}} (C_{M_l} - C_{M_j}) \nabla N_{M_l \mathcal{T}},
 \end{aligned}$$

L'équation (IV.39) devient :

$$\begin{aligned}
 \sum_{l \in \partial M_j \cap \mathcal{T}} D_{\mathcal{T}}(\vec{q})(\nabla C)_{\mathcal{T}} \cdot \vec{n}_{jl} ds |l| &= \frac{(\nabla C)_{\mathcal{T}}}{2} \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \vec{n}_{\mathcal{T}L} |L| \\
 &= \frac{1}{2} \left(\sum_{l \in M_j \cap \mathcal{T}} (C_{M_l} - C_{M_j}) \nabla N_{M_l \mathcal{T}} \right) \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \vec{n}_{\mathcal{T}L} |L| \\
 &= \sum_{l \in \partial M_j \cap \mathcal{T}} (C_{M_l} - C_{M_j}) \nabla N_{M_l \mathcal{T}} \cdot D_{\mathcal{T}}(\vec{q}) \nabla N_{M_l \mathcal{T}} |L| \\
 &= - \sum_{l \in \partial M_j \cap \mathcal{T}} (C_{M_l} - C_{M_j}) \frac{D_{jl}^n}{\delta(x_j, x_l)} |l|
 \end{aligned}$$

Où :

$$D_{jl}^n = -\frac{|T|}{|l|} \delta_{jl} \nabla N_{M_l T} \cdot D_T(\vec{q}) \nabla N_{M_j T} \tag{IV.40}$$

Donc le flux numérique associé au terme de diffusion est donné par :

$$Q_{jl}^* \left((C_{l'}^{n+1})_{M_{l' \cap T \neq \emptyset}} \right) = \sum_{l' \in \partial M_j \cap T} (C_{M_{l'}}^{n+1} - C_{M_j}^{n+1}) \nabla N_{M_{l'} T} \cdot D_T(\vec{q}) \cdot \vec{n}_{jl},$$

Ou encore

$$\sum_{l \in \partial M_j \cap T} Q_{jl}^* \left((C_l^{n+1})_{M_l \cap T \neq \emptyset} \right) = \sum_{l \in \partial M_j \cap T} \left(C_{M_j}^{n+1} - C_{M_j}^{n+1} \right) \frac{D_{jl}^n}{\delta_{jl}} |l|. \quad (\text{IV.41})$$

Enfin le schéma volumes finis semi-implicite pour l'équation (IV.07) est donné par:

$$\begin{aligned} C_j^{n+1} - \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j / \Gamma} (C_l^{n+1} - C_j^{n+1}) \frac{D_{jl}^n}{\delta_{jl}} |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{F}_j^n C_j^{n+1} \\ = C_j^n + \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j} (C_l^n - C_j^n) (-\vec{q}_l^n \cdot \vec{n}_{jl})^+ |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{G}_j^n \end{aligned} \quad (\text{IV.42})$$

Le schéma (IV.42) peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$A^n + \mathbb{C}^{n+1} = \mathbb{S}^n,$$

Où, $\mathbb{C}^n = (C_j^n)_{1 \leq j \leq N_v}$, $\mathbb{S}^n = (S_j^n)_{1 \leq j \leq N_v}$; A^n est une matrice bande avec :

$$\begin{aligned} A_{jj}^n &= 1 + \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j / \Gamma} \frac{D_{jl}^n}{\delta_{jl}} |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{F}_j^n, \\ A_{jl}^n &= - \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j \cap \partial M_l} \frac{D_{jl}^n}{\delta_{jl}} |l| \text{ pour tout } j \neq l, \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

$$S_j^n = C_j^n \left[1 - \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j} (-\vec{q}_l^n \cdot \vec{n}_{jl})^+ |l| \right] + \frac{\Delta t^n}{|M_j| \theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j} C_l^n (-\vec{q}_l^n \cdot \vec{n}_{jl})^+ |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{G}_j^n$$

Chapitre-V-
Définition du contaminant étudié

Chapitre .V

Définition du contaminant étudié

1. Définition

Une peinture (ou un vernis) est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince (film ou feuille), adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif. Les peintures en phase solvant contiennent des solvants organiques indispensables pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent. Comme toutes les peintures, elles sont constituées des éléments principaux suivants : un liant (résine/durcisseur), des solvants, des pigments, des charges, des additifs.

Le tableau ci-dessus représente les différents pigments minéraux entrant dans la fabrication de la coloration des peintures.

Tableau. V.1—Les différents pigments minéraux.

Nom	Formule	N° Cas
■ Blanc		
Oxyde de titane	(TiO ₂)	13463-67-7
Lithopone	(BaSO ₄ , ZnS)	1345-05-7
Oxyde de zinc	(ZnO)	1314-13-2
■ Bleu		
Bleu outremer	(silicate Al et Na polysulfuré)	57455-37-5
Ferrocyanure ferrique (ou Bleu de Prusse)	(FeNH ₄ Fe(CN) ₆)	14038-43-8
Bleu de cobalt	(CoO) _m (Al ₂ O ₃) _n	1345-16-0
■ Vert		
Oxyde de chrome	(Cr ₂ O ₃)	1308-38-9
Oxyde de chrome hydraté	(CrO(OH))	12001-99-9
Vert de chrome	(jaune de chrome + ferrocyanure ferrique)	/
Vert de cobalt	(Co,Ni,Zn) ₂ TiO ₄	/
■ Jaune		
Jaune bismuth/vanadate	BiOV	53801-77-7
Jaune titanate chrome/antimoine	(Ti,Cr,Sb) ₂ O ₃	68186-90-3
Jaune titanate nickel/antimoine	(Ti,Ni,Sb) ₂ O ₃	8007-18-9
Oxyde de fer	(FeO(OH))	51274-00-1
Jaune de zinc	(4ZnO, 4CrO ₃ , K ₂ O, 3H ₂ O)	/
Jaune de chrome (chromate et sulfate de plomb)	(xPbCrO ₄ + yPbSO ₄)	1344-37-2
Chromate de plomb	PbCrO ₄	7758-97-6
Jaune de cadmium	(CdS + ZnS)	/

Notre choix s'est porté sur l'étude et l'analyse de l'impact de trois types d'éléments minéraux à savoir : le plomb, le cadmium et le chrome sur le risque de contamination de la nappe d'eau et du sous sol du site de l'étude. Ce choix s'explique par le rôle négatif de ces éléments sur la santé publique (toxicité) et sur l'environnement (pollution).

Dans ce qui suit nous donnerons les différentes définitions et les caractéristiques physico-chimiques ainsi que la problématique environnementale de chaque élément (contaminant) étudié.

2. Contaminants étudiés

2.1. Le plomb

C'est un polluant primaire persistant, sa durée de vie dans le sol est de 1 700 *ans*, il peut être bioaccumulé dans les chaînes alimentaires et il est toxique pour l'homme. Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole *Pb* et de numéro atomique 82. Le mot et le symbole viennent du latin *plumbum*. Le plomb est l'un des métaux qui est l'un des plus anciennement connus et utilisés par l'homme en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic. Le plomb a été utilisé pour la confection des tuyaux de distribution d'eau potable. Mais aussi dans les peintures. Beaucoup des utilisations historiques du plomb ou de ses composés sont désormais proscrites en raison de la toxicité du plomb pour le système nerveux (saturnisme en particulier). Un risque existe dès lors que le plomb ou certains de ses composés peuvent être inhalés (sous forme de vapeur ou de poussière) ou ingérés, et assimilés par l'organisme. L'intoxication par voie cutanée existe mais reste rare. Les voies de transport sont l'eau, l'air et les aliments. En ce qui concerne les sols, le plomb est naturellement présent (c'est ce qu'on appelle le fond pédogéochimique naturel) à hauteur de quelques dizaines de mg par kg de sol. Dans un rapport public de synthèse du BRGM (France), on trouve des chiffres de 10 à 30 *mg/kg* pour des sols non pollués.

2.1.1 Problème environnemental du plomb

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans

l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes (Viala. A, 1998). Les fonctions du phytoplancton peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. C'est pourquoi on commence à se demander si la pollution au plomb peut influencer les équilibres mondiaux. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

2.1.2. Propriété physico-chimique du plomb

Propriétés physiques	
Aspect	blanc-argent
Etat à 20°	solide
Masse atomique	207.19
Point de fusion	327.5°C
Point d'ébullition	1740°C
Densité	11.35
Abondance	négligeable
Propriétés chimiques	
Symbole	Pb
Groupe	4a - famille du carbone/silicium
Valences	2, 4
Numéro atomique	82
Masse atomique	207.19 g/mol
Molécule courante	PbO
Exemples de molécules	PbO - oxyde de plomb
	Pb ₃ O ₄ - minium (anti-rouille)
	PbCrO ₄ - chromate de plomb
	PbSO ₄ - sulfate de plomb (batteries)
L'électronégativité	1.8

Propriété nucléaire	
Masse des principaux isotopes	204 - 208
<i>Quelques designations</i>	
Masse atomique de l'isotope	203
Particule émise	beta_n
½ vie	47.9 année
Masse atomique de l'isotope	209
Particule émise	beta_n
½ vie	3.32 heure
Masse atomique de l'isotope	210
Particule émise	beta_n
½ vie	25 année

2.1.3 Comportement géochimique du plomb

Cet élément n'est pas affecté par les processus redox, mais selon les conditions de pH et de Eh , il peut subir différents mécanismes de contrôle de sa solubilité. En milieu réducteur, sa solubilité est limitée par la précipitation du sulfure de plomb (la galène). En conditions oxydantes, le plomb est nettement plus soluble et précipite sous forme de sulfate de plomb (anglésite) ou de carbonate de plomb (cérusite) en milieu carbonaté. Avec les ions carbonates, il forme des complexes, ce qui augmente sa solubilité aux pH élevés. La précipitation de plomb sous forme de cérusite peut dans certaines conditions de pH et de pression partielle en CO_2 maintenir la teneur en plomb à des niveaux très bas. En revanche, ce n'est pas le cas de l'anglésite (sulfate de plomb) dont la solubilité est telle, que même avec précipitation jusqu'à l'équilibre théorique avec ce minéral, les teneurs en plomb dissous demeurent élevées. Enfin, le plomb présente une affinité avec les matières organiques, notamment de poids moléculaire moyen, pour former des complexes organométalliques qui peuvent présenter une grande toxicité et faciliter leur mobilité. De manière générale, le plomb sera plus soluble en conditions acides qu'avec des eaux incrustantes où le danger sera moindre.

2.2 Le Cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48, anciennement appelé Carbonate de Zinc. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant *aucune fonction connue* dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension (Viala. A, 1998). En France, la quantité moyenne

annuelle de cadmium ingéré par personne et par an est évaluée à 12 *mg*. L'absorption par voie digestive de plus de 0,9 g ou par voie respiratoire (de poussières) à des concentrations plus grandes que 200 mg/m³ peut entraîner des troubles graves.

2.2.1 Problème environnemental du Cadmium

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais, produit chimique comme les peintures. Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluées aussi bien les eaux de surface que les sols. Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

2.2.2 Propriété physico-chimique du Cadmium

Propriétés physique	
Aspect	blanc-argent
Etat à 20°	solide
Masse atomique	112.4
Point de fusion	320.9°C
Point d'ébullition	765°C
Densité	8.65
Abondance	négligable

Propriété chimique	
Symbole	Cd
Groupe	2b - famille du zinc
Valences	2
Numéro atomique	48
Masse atomique	112.4 g/mol
Molécule courante	CdO
Exemples de molécules	CdI ₂ - iodure de cadmium (photographie)
	CdS - sulfure de cadmium (pigment jaune)
	Cd(CN) ₂ - cyanure de cadmium (galvanoplastie)
	CdSO ₄ - sulfate de cadmium (électrolyte)
Electronégativité	1.7
Propriété nucléaire	
Masse des principaux isotopes	106 - 115
<i>Quelques designations</i>	
Masse atomique de l'isotope	109
Particule émise	alpha
½ vie	330 jours
Masse atomique de l'isotope	111
Particule émise	beta_n
½ vie	48.7 mois
Masse atomique de l'isotope	113
Particule émise	beta_n
½ vie	5.1 année

2.2.3 Comportement géochimique du Cadmium

Dans le sol, Cd^{+2} est l'espèce ionique dominante, notamment dans la solution du sol où elle peut accompagner, à pH inférieur à 6.5, des complexes tels que $CdSO_4$ ou $CdCl_2$. Dans la solution du sol, seul 10 à 20 % du cadmium sont associés aux composés organiques sous une forme stable. Le cadmium est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer et par la matière organique que par les argiles. Dans les sols calcaires, la calcite représente la phase de rétention majoritaire. La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH : entre pH 4 et 8, l'adsorption de cet élément sur la phase solide est multipliée par 3 quand le pH augmente d'une unité. Le potentiel redox du milieu est également un facteur important ; en conditions réductrices, la mobilité du cadmium est fortement abaissée par la formation de sulfures peu solubles mais cette immobilisation peut-être suivie d'une solubilisation massive lors du rétablissement de conditions oxydantes (par drainage par exemple).

2.3 Le Chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés.

Durant le XVIII^e siècle, le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture. Au XXI^e siècle, il apparaît principalement (à 85 %) dans les alliages de métaux, la chimie industrielle consommant le reste. L'expérimentation a mis en évidence le caractère très toxique du $Cr(VI)$, comparativement au chrome élémentaire Cr^0 et à ses composés trivalents Cr^{+3} . Les voies de pénétration du Chrome dans l'organisme sont l'ingestion (alimentation), l'inhalation et le contact cutané. Le fort pouvoir oxydant des composés du chrome hexavalent les rend très corrosifs et entraîne en toxicité aiguë des troubles gastro-intestinaux et une irritation des voies respiratoires (bronchite). Le chrome sous toutes ses formes est à moyen terme très sensibilisant pour le système respiratoire ce qui peut générer de l'asthme. Seuls les composés du chrome hexavalent, en particulier les moins solubles mais également l'acide chromique et le dichromate de sodium, sont cancérogènes (génotoxicité) et toxiques pour la reproduction (malformations).

2.3.1 Problème environnemental du chrome

La mobilité du chrome dans la pédosphère ne peut être évaluée qu'en tenant compte de la capacité d'adsorption et de réduction des sols et sédiments. A partir du moment où ils se sont fixés dans les sédiments aquatiques, les hydroxydes chromiques (III) ne possèdent qu'une très faible capacité de remobilisation, car l'oxydation nécessaire pour transformer ces composés chromiques en chromates ne se produit pratiquement pas en milieu naturel. Les chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles, et le pH a un effet déterminant sur la toxicité. Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines.

2.3.2 Propriété physico-chimique du chrome

Propriétés physiques	
Aspect	argenté
Etat à 20°C	solide
Masse atomique	52
Point de fusion	1857°C
Point d'ébullition	2672°C
Densité	7.1
Abondance	0.02%
Propriétés chimiques	
Symbole	Cr
Groupe	6b - famille du chrome
Valences	3, 6, 2
Numéro atomique	24
Masse atomique	52 g/mol
Molécule courante	Na ₂ CrO ₄
Exemples de molécules	Na ₂ CrO ₄ - chromate de sodium (oxydant)
	H ₂ Cr ₂ O ₇ - acide dichromique (nettoyant chimique)
	CrCl ₂ - chlorure de chrome (agent réducteur)
	Cr(OH) ₃ - hydroxyde de chrome
Electronégativité	1.6
Propriétés nucléaires	
Masse des principaux isotopes	49 - 55
<i>Quelques designations</i>	
Masse atomique de l'isotope	49
Particule émise	beta_p
½ vie	41.9 m
Masse atomique de l'isotope	51
Particule émise	beta_n
½ vie	26 d
Masse atomique de l'isotope	55
Particule émise	alpha
½ vie	1.3 h

2.3.3 Comportement géochimique du chrome

2.3.3.1 Le chrome (III)

Le chrome (III) se présente, en solution, sous les formes suivantes : Cr^{+3} , $Cr(OH)^{+2}$, $Cr(OH)^{+}_2$, $Cr(OH)^0_3$, $Cr(OH)^{-}_4$. $Cr(OH)_3(s)$ présente une solubilité très faible. Il peut être également inclus dans des hydroxydes de la forme, $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$, il peut se substituer au fer dans des oxydes tel que la magnétite et dans une moindre mesure à l'aluminium dans les argiles (Bartlett et James, 1993). Il

peut former des complexes avec la matière organique, car elle possède de nombreux groupements fonctionnels. La mobilité de Cr(III) dépend alors de la solubilité de la matière organique, qui est fonction du *pH*. Dans le milieu naturel, seul les oxydes de manganèse (*MnOOH*) et l'oxygène moléculaire sont capables d'oxyder Cr(III) en Cr(VI) (Fendorf, 1995).

2.3.3.2Le Chrome (VI)

Dans le milieu naturel, *Cr(VI)* est fortement mobile. Il est essentiellement sous la forme d'oxyanions : CrO_4^{2-} et CrO_7^{2-} . Du fait de sa forme anionique, *Cr(VI)* a alors une faible affinité pour les charges négatives des colloïdes du sol (Fendorf, 1995). L'adsorption de *Cr(VI)* dépend du *pH*. Aux *pH* compris entre 2 et 7, les hydroxydes de *Fe* et de *Al* présentent une affinité potentielle pour *Cr(VI)* (Zachara et al, 1987 ; Fendorf, 1995). La réduction de *Cr(VI)* en *Cr(III)* est possible en présence de matière organique, de *Fe(II)* et de sulfites (Fendorf, 1995).

Chapitre-VI-
Site et sols étudiés

Chapitre.VI

Site et sols étudiés

1. Situation géographique et climatique

Le choix du site d'étude s'est porté sur le complexe de production des peintures de la ville de SOUK AHRAS (ENAP). Ce site d'étude fait partie de la zone triasique de SOUK AHRAS. Il est lié administrativement à la commune de SOUK AHRAS (Zone industrielle) (photo VI.2), il est délimité au Nord par la RN16 et le lotissement "BAOULOU", à l'est par la cité du 26 Avril, au sud par la cité Bel Air (POSn°01) et à l'ouest par le lotissement ANNABAIL. Donc nous pouvons remarquer que notre site se trouve dans un tissu urbain très dense.

2. Aperçu hydro climatique

Le climat de la région de SOUK AHRAS est de type sud-humide avec un été chaud et sec et un hiver froid assez humide. La pluviométrie dans la région d'étude est assez importante, les données climatiques utilisées sont obtenues d'après la station de SOUK AHRAS sur une période de 2 ans (2007-2008)

Tableau.VI.1 –Précipitations annuels de la ville de SOUK AHRAS

Mois	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Moyenne Année
Précip 2007	50	75	200	55	49	49	0	10	25	105	70	120	808
Précip 2008	101	68	150	74	55	19	4	13	30	80	47	78	719

L'amplitude thermique réduite autour d'une température moyenne annuelle est de 22,33 °C.

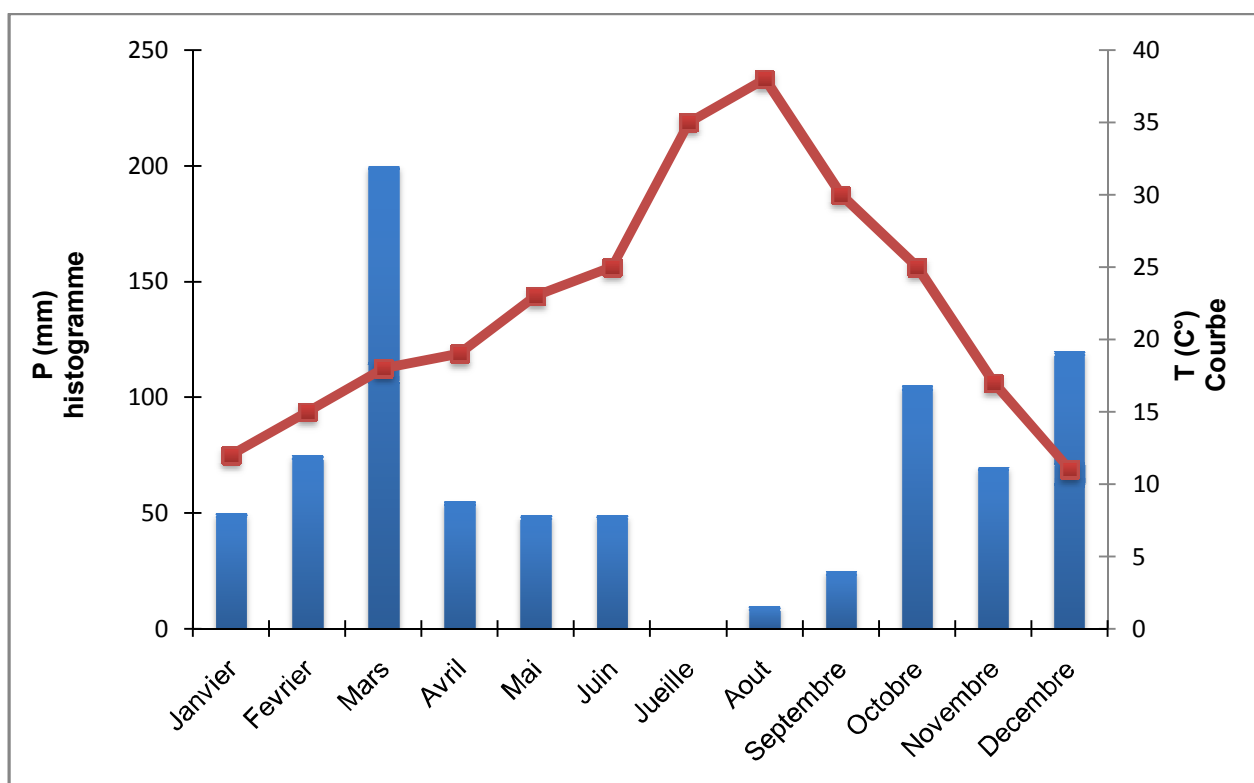


Fig.VI.1—Diagramme Ombrothermique de la station météorologique de SOUK AHRAS, située à 2.5 km du site d'étude (Année 2007).

3. Aperçu géologique

Le site d'étude fait partie de la zone des diapirs de SOUK AHRAS. Cette zone comporte: la chaîne Numidique, les formations allochtones Telliennes, les formations para-autochtones ou autochtones et les formations triasiques (d'après la carte géologique de SOUK AHRAS, Feuille 77).

4. Caractéristiques générales du site d'étude

4.1 Profil local du site

Comme indiqué précédemment l'usine de production des peintures ENAP, représente une grande installation industrielle, elle couvre une surface de 5Ha (250x200) m. elle est composée de plusieurs unités de productions et de stockages de produits finis et de matière première. L'ENAP est alimenté en eau à partir de la conduite d'eau de SOUK AHRAS, le volume est estimé à 4000 m³/mois soit 134 m³/j. les besoins réels en eau sont estimés à 5000 m³/mois soit 167 m³/j, soit un déficit de 33 m³/j. Pour remédier à ce déficit l'usine a procédé à la réalisation de deux forages d'eau de 150m de profondeur pour chacun. Lors des travaux de forage nous avons procédé à la récupération d'échantillons de sol et d'eau sur plusieurs profondeurs, ces échantillons ont été soumis aux analyses physico-chimiques et de toxicités (potabilité), ces analyses ont été réalisées au niveau du laboratoire du génie civil du centre universitaire de SOUK AHRAS pour les essais d'identification physique des sols et au laboratoire de toxicologie du CHU de Annaba pour les essais toxicologiques (Annexe

A), et enfin au niveau du Centre National de Toxicologie (CNT) à Alger pour la détection des métaux lourds Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} (Annexe B1, B2).



Photo VI.1–Forage des puits d'eau a l'intérieure de l'usine (profondeur 150m)

Le tableau suivant montre la répartition en fonction de la profondeur des différents échantillons prélevés lors des forages des puits, avec l'indice A désigne le puits n°1 et l'indice B le puits n°2:

Tableau.VI.2–Référence des échantillons (Sol), prélevés le premier semestre de 2008.

Référence	Profondeur (m)
2A ^(a)	0
1A	30
3A	57
4A	67
7A	72
9A	150
5B	30
8B	43
6B	62
10B	75

^(a)représente la concentration totale cumulée de la surface, (après 28ans d'exploitation).

Tableau.VI. 3–Référence des échantillons (Eau), pour l'année 2007.

Référence	Point de prélèvement	Référence	Point de prélèvement	Date de prélèvement
E1(07)	SP01	E2(07)	SP03	15/01/2007
E3(07)	SP01	E4(07)	SP03	15/02/2007
E5(07)	SP01	E6(07)	SP03	15/03/2007
E7(07)	SP01	E8(07)	SP03	15/04/2007
E9(07)	SP01	E10(07)	SP03	15/05/2007
E11(07)	SP01	E12(07)	SP03	15/06/2007
E13(07)	SP01	E14(07)	SP03	15/07/2007
E15(07)	SP01	E16(07)	SP03	15/08/2007
E17(07)	SP01	E18(07)	SP03	15/09/2007
E19(07)	SP01	E20(07)	SP03	15/10/2007
E21(07)	SP01	E22(07)	SP03	15/11/2007
E23(07)	SP01	E24(07)	SP03	15/12/2007

Tableau.VI. 4–Référence des échantillons (Eau), pour l'année 2008.

Référence	Point de prélèvement	Référence	Point de prélèvement	Date de prélèvement
E1(08)	SP01	E2(08)	SP03	15/01/2008
E3(08)	SP01	E4(08)	SP03	15/02/2008
E5(08)	SP01	E6(08)	SP03	15/03/2008
E7(08)	SP01	E8(08)	SP03	15/04/2008
E9(08)	SP01	E10(08)	SP03	15/05/2008
E11(08)	SP01	E12(08)	SP03	15/06/2008
E13(08)	SP01	E14(08)	SP03	15/07/2008
E15(08)	SP01	E16(08)	SP03	15/08/2008
E17(08)	SP01	E18(08)	SP03	15/09/2008
E19(08)	SP01	E20(08)	SP03	15/10/2008
E21(08)	SP01	E22(08)	SP03	15/11/2008
E23(08)	SP01	E24(08)	SP03	15/12/2008

D'autre part pour tracer le profil de répartition potentielle des éléments chimiques contaminant la nappe d'eau, nous avons procédé à une campagne de prélèvement d'eau qui s'est étalée sur deux années, effectuée sur plusieurs puits et fontaines d'eau qui se trouve au voisinage de la région d'étude (photo.VI.2), ces points de prélèvements sont répartis comme suit:

Puits Baoulou:

Profondeur: 08m

Diamètre: 02m

Lame d'eau: 02m

Utilisation: en exploitation

Fontaine Baoulou SP03:

Débit: 0.5 l/s

Ecoulement: Permanent

Utilisation: fontaine publique

Point d'eau SP02:

Débit: 1.5 l/s

Ecoulement: Permanent

Utilisation: point d'eau en exploitation

Point d'eau SP01:

Débit: 1.0 l/s

Ecoulement: Permanent

Utilisation: point d'eau en exploitation



Photo.VI.2–Positionnements des différents points de prélèvements

4.2 Profil géotechnique du sol

Le profil géotechnique est représenté par la coupe stratigraphique des différentes couches (faciès) du sous sol. La description de ces faciès tels qu'ils ont été observés lors de l'exécution des forages (photo.VI.2) et à l'examen en laboratoire des échantillons prélevés est la suivante:

Forage F01

- *Faciès 01* : Argile sableuse jaunâtre peu plastique.
- *Faciès 02* : Argile brunâtre graveleuse plastique.
- *Faciès 03* : Graviers dans une matrice argileuse.
- *Faciès 04* : Argile marneuse sableuse jaunâtre plastique.

Forage F02

- *Faciès 01*: Argile sableuse jaunâtre.
- *Faciès 02*: sable limoneux jaunâtre avec passage de petits galets.
- *Faciès 03* : Argile jaunâtre carbonaté à concrétion calcaire.
- *Faciès 04* : argile sableuse à marneux rougeâtre à jaunâtre.

L'ensemble des faciès représente une formations typique c'est une zone caractérisée par un ensemble de formations du triasique, c'est le terrain le plus ancien de la région. Il se présente sous forme d'argile rougeâtre ou jaunâtre avec des lentilles gypseuses, il affleure sous forme de Diapir formant les terrains de la ville de SOUK AHRAS, sur une grande étendue. Il est composé dans des zones de calcaires dolomitiques gris à intercalation de dolomies jaunes massives, parfois bréchiques.

5. Caractéristiques physiques du sol

Sur chacun des échantillons prélevés, des essais classiques d'identifications physiques ont été effectués. Nous avons commencé par peser les échantillons de sol à l'état humide, séché à 105 °C durant 24 h, puis pesé à nouveau. Ceci a permis d'en déduire la masse volumique apparente sèche, ainsi que la teneur en eau massique (Figure.VI.2).

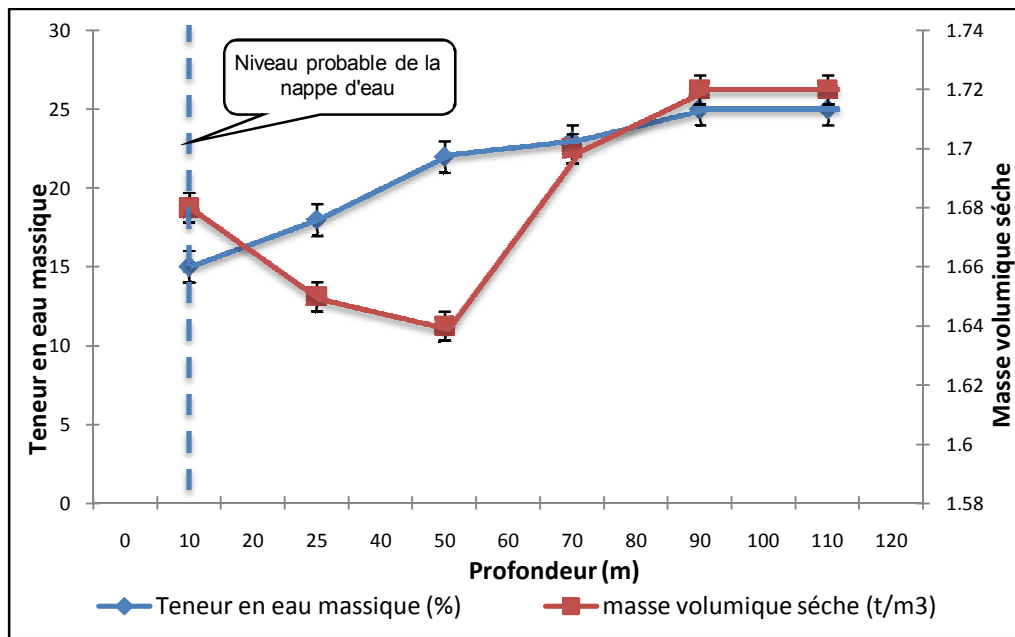


Fig.VI.2–Masse volumique apparente sèche et teneur en eau massique en fonction de la Profondeur, obtenues par pesée après prélèvement.

La masse volumique de plusieurs gros cailloux a été mesurée par déplacement volumique dans l'eau. La valeur ainsi obtenue ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$) est à la fois presque invariante (erreur standard inférieure à l'incertitude de la mesure) et est classiquement rencontrée pour les sols pauvres en matières organiques (Hillel, 1974 ; Skopp, 2000). Il a donc été décidé d'affecter cette masse volumique à l'ensemble de la phase solide du sol. Connaissant la masse volumique du solide seul, la porosité peut être calculée grâce à l'équation suivante:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (\text{VI.01})$$

Avec:

ε : Porosité, ρ_d masse volumique apparente sèche (g.cm^{-3}), ρ_s masse volumique du solide (g.cm^{-3}).

Et la teneur en eau volumique (rapport entre le volume d'eau et le volume total) peut être déduite de l'équation qui suit:

$$\theta = \frac{\rho_d}{\rho_w} \theta_m \quad (\text{VI.02})$$

θ : Teneur en eau volumique, θ_m teneur en eau massique (rapport entre la masse d'eau et la masse totale), ρ_w masse volumique de l'eau (g.cm^{-3}).

Les profils de porosité et de teneur en eau volumique (Figure.VI.3) du sol ont été construits à partir des mesures de masse volumique apparente et de teneur en eau massique, et en utilisant l'équation VI.1 et l'équation VI.2.

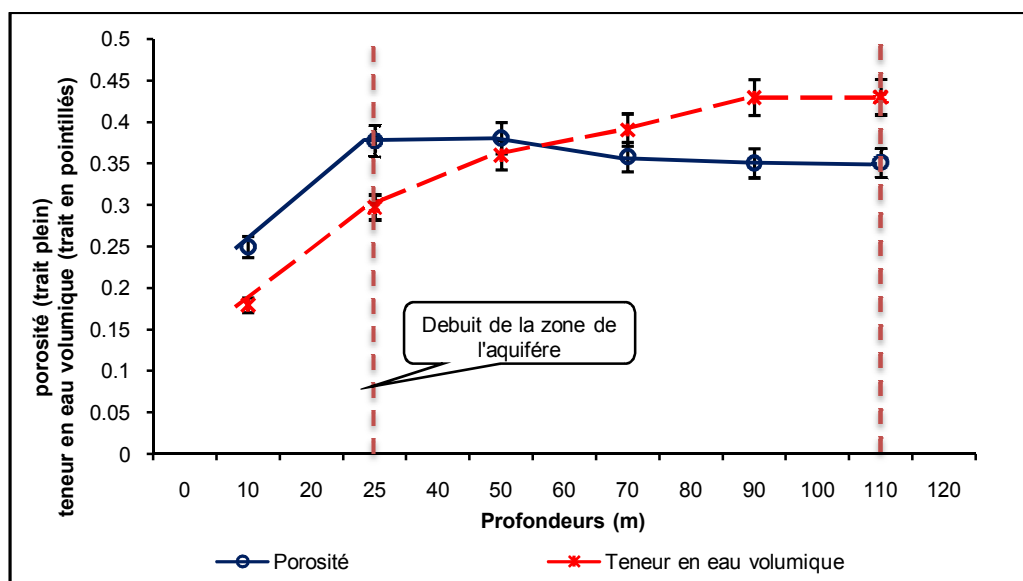


Fig.VI.3—Porosité et teneur en eau volumique en fonction des profondeurs, calculées à partir de mesures de la masse volumique du solide et de la masse volumique apparente sèche.

Dans cette figure nous pouvons remarquer que la porosité ainsi que la teneur en eau augmentent sensiblement à partir d'une profondeur de 25m, traduisons ainsi l'existence de la zone de l'aquifère.

5.1Analyse granulométrique

Pour l'ensemble des échantillons prélevés, le sol a été lavé puis agité durant 1h dans l'eau ultra-pure d'une part et dans une solution dispersante (Na_3PO_3 , $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) d'autre part, afin de réaliser des mesures de distribution granulométrique ou une analyse granulométrique, la Figure VI.4 montre la distribution granulométrique du sol échantillonné.

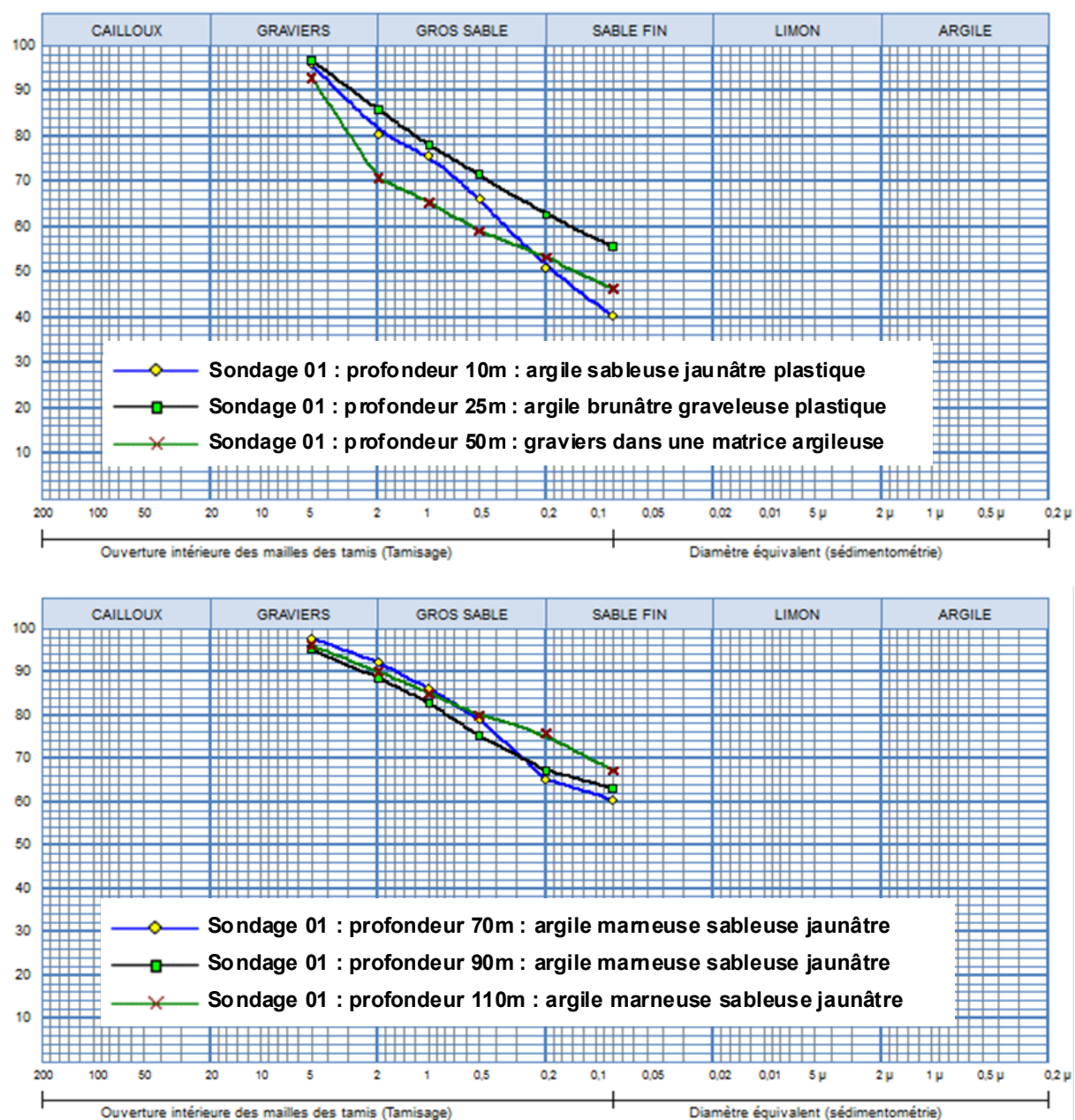


Fig.VI.4—Courbes granulométriques du sol prélevés

6. Profil global du site d'étude

A fin de comprendre l'impact de l'unité de production des peintres (ENAP) en matière de pollution du sous sol, sur l'ensemble de la région avoisinante en sachons que celle-ci regroupe un grand nombre d'habitations (environ 20000 habitants). De nombreuses habitations s'alimentant parfois des différents puits et fontaines d'eau dispersées tout le long de la périphérie de l'usine. Donc il est nécessaire d'étendre la surface d'étude pour englober une certaine partie des zones résidentielles.

Nous avons choisi une surface de 2.0Kms de longueur par 2.0Kms de largeur, cette sur-face a été divisée sous forme d'un damier. Pour chaque petite zone, nous avons établi une fiche géotechnique qui comporte la description lithologique des sols rencontrés, le niveau de la nappe, la densité sèche et humide et la teneur en eau.

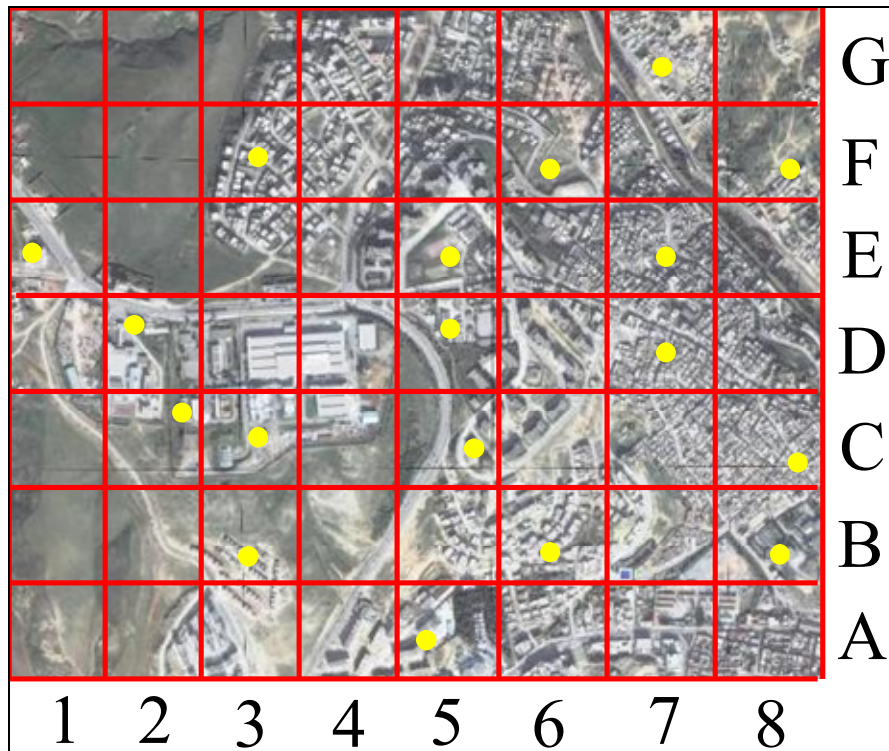


Fig.VI.5–Damier de positionnements des études sol de référence

Les renseignements géotechniques ont été établis d'après la banque de données des études sols du CTC-Est Agence de SOUK AHRs. Le tableau ci-dessous donne les différentes valeurs et compositions du sol selon la position de chaque projet par rapport au damier de la Figure.VI.5

Chapitre.VI. Site et sols étudiés

Repaire	Profondeur 0-10m	Profondeur 10-20m	Profondeur 20-30m	Profondeur >30m
A5	Cité 26 avril	Cité 26 avril	Cité 26 avril	
	Argile marneuse jaunâtre	Argile brunâtre plastique	Argile sableuse peu graveleuse	----
	$\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=15\%$; NE=10m ; K=0.000028m/s	$\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=20\%$; NE=10m ; K=0.000028m/s	$\gamma_b=1.66$; $\gamma_h=1.94$; $\theta=21\%$; NE=10m ; K=0.00012m/s	
B3	72 logts participatif	72 logts participatif		
	Argile marneuse sableuse	Sable argileux à limoneux	----	----
	$\gamma_b=1.74$; $\gamma_h=2.02$; $\theta=12\%$; NE=néant ; K=0.00012m/s	$\gamma_b=1.64$; $\gamma_h=1.88$; $\theta=10\%$; NE=néant ; K=0.00012m/s		
B6	Siège SONLGAZ	Siège SONLGAZ	Siège SONLGAZ	Siège SONLGAZ
	Argile brunâtre à rougeâtre	Argile limoneuse brunâtre	Marne sableuse	Sable argileux jaunâtre
	$\gamma_b=1.64$; $\gamma_h=1.88$; $\theta=18\%$; NE=6m ; K=0.000025m/s	$\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.92$; $\theta=20\%$; NE=6m ; K=0.000025m/s	$\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=20\%$; NE=6m ; K=0.00012m/s	$\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.94$; $\theta=22\%$; NE=6m ; K=0.00012m/s
B8	Siège Trésor wilaya	Siège Trésor wilaya	Siège Trésor wilaya	Siège Trésor wilaya
	Argile marneuse graveleuse	Argile graveleuse jaunâtre	Sable argileux avec bloc rocheux	Horizon rocheux
	$\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.04$; $\theta=14\%$; NE=4m ; K=0.000027m/s	$\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.02$; $\theta=16\%$; NE=4m ; K=0.000027m/s	$\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.02$; $\theta=16\%$; NE=4m ; K=0.0001m/s	----
C2	Forage n°1	Forage n°1	Forage n°1	Forage n°1
	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure
C3	Forage n°2	Forage n°2	Forage n°2	Forage n°2
	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure	Voir caractéristique sur figure

Chapitre.VI. Site et sols étudiés

Repaire	Profondeur 0-10m	Profondeur 10-20m	Profondeur 20-30m	Profondeur >30m
C5	Chabani	Chabani	Chabani	
	Argile sableuse jaunâtre	Argile jaunâtre gypseuse	Sable argileux jaunâtre	----
	$\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=10\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	$\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=2.02$; $\theta=11\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	$\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.96$; $\theta=08\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	
C8	Lycée EL-Farabi	Lycée EL-Farabi	Lycée EL-Farabi	Lycée EL-Farabi
	Argile bariolée graveleuse	Argile bariolée graveleuse	Argile marneuse	Sable argileux
	$\gamma_b=1.66$; $\gamma_h=1.82$; $\theta=12\%$; NE=néant ; K=0.000024m/s	$\gamma_b=1.66$; $\gamma_h=1.82$; $\theta=14\%$; NE=néant ; K=0.000024m/s	$\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=1.96$; $\theta=14\%$; NE=néant ; K=0.000024m/s	$\gamma_b=1.65$; $\gamma_h=1.90$; $\theta=20\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s
D2	Nouveau Lycée	Nouveau Lycée	Nouveau Lycée	
	Argile sableuse jaunâtre $\gamma_b=1.68$;	Argile brunâtre $\gamma_b=1.66$; $\gamma_h=1.90$;	Argile graveleuse brunâtre	----
	$\gamma_h=1.92$; $\theta=14\%$; NE=8m ; K=0.00011m/s	$\theta=18\%$; NE=8m ; K=0.00011m/s	$\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=18\%$; NE=8m ; K=0.00011m/s	
D5	Locaux commerciaux			
	Marne argileuse graveleuse $\gamma_b=1.74$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=12\%$; NE=néant ; K=0.00011m/s	----	----	----
D7	CEM Base 05	CEM Base 05	CEM Base 05	
	Argile jaunâtre $\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.00$;	Argile graveleuse $\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=1.98$	Sable graveleuse $\gamma_b=1.64$; $\gamma_h=1.90$;	----
	$\theta=16\%$; NE=néant ; K=0.000029m/s	$\theta=20\%$; NE=12m ; K=0.000029m/s	$\theta=22\%$; NE=12m ; K=0.00011m/s	
E1	Logts participatif	Logts participatif	Logts participatif	
	Argile marneuse noirâtre	Argile marneuse noirâtre	Argile jaunâtre plastique	----
	$\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.94$; $\theta=13\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	$\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=14\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	$\gamma_b=1.7\bar{a}$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=16\%$; NE=néant ; K=0.0001m/s	

Chapitre.VI. Site et sols étudiés

Repaire	Profondeur 0-10m	Profondeur 10-20m	Profondeur 20-30m	Profondeur >30m
E5	Mosquée	Mosquée		
	marne sableuse $\gamma_b=1.64$; $\gamma_h=1.92$; $\theta=15\%$; NE=néant ; K=0.00012m/s	Argile sableuse $\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=18\%$; NE=11m ; K=0.00012m/s	----	
E7	Ecole primaire			
	Argile jaunâtre graveleuse $\gamma_b=1.74$; $\gamma_h=2.02$; $\theta=11\%$; NE=néant ; K=0.000025m/s	----	----	----
F3	Ecole primaire			
	Argile marneuse brunâtre $\gamma_b=1.65$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=09\%$; NE=néant	----	----	----
F6	Promotion Immobilière	Promotion Immobilière	Promotion Immobilière	
	Argile marneuse jaunâtre graveleuse $\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.04$; $\theta=11\%$; NE=10m ; K=0.000027m/s	Argile graveleuse $\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=11\%$; NE=10m ; K=0.000027m/s	Sable Argileuse graveleuse $\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=11\%$; NE=10m ; K=0.00012m/s	----
F8	Maison de la culture	Maison de la culture	Maison de la culture	
	Bloc marne-calcaire dans une matrice argileuse $\gamma_b=1.78$; $\gamma_h=2.10$; $\theta=16\%$; NE=néant ; K=0.000028m/s	Argile marneuse gypseuse $\gamma_b=1.74$; $\gamma_h=2.06$; $\theta=22\%$; NE=15m K=0.000028m/s	Argile sableuse brunâtre $\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=22\%$; NE=15m ; K=0.00008m/s	----
G7	90 logts FNPOS	90 logts FNPOS	90 logts FNPOS	90 logts FNPOS
	Argile sableuse a graveleuse $\gamma_b=1.70$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=18\%$; NE=10m	Argile brunâtre $\gamma_b=1.72$; $\gamma_h=2.00$; $\theta=22\%$; NE=10m ; K=0.000028m/s	Argile marneuse $\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=22\%$; NE=10m ; K=0.000028m/s	Sable argileux $\gamma_b=1.68$; $\gamma_h=1.98$; $\theta=22\%$; NE=10m ; K=0.00012m/s

Ou: γ_d : densité sèche ; γ_h : densité humide; θ : teneur en eau; NE: niveau de la nappe d'eau ; K : perméabilité.

A fin de simplifier le profil géotechnique de la zone d'étude (modèle globale), nous avons effectué un recoupement entre les différents paramètres et coupes lithologiques des points sélectionnés, on adopte que les valeurs les plus proches.

Chapitre-VII-

**Identification des paramètres chimiques et
de réactivités du contaminant**

Chapitre. VII

Identification des paramètres chimiques et de réactivités du contaminant

1. Introduction

Nous arrivons maintenant à la partie la plus importante dans notre travail, c'est celle qui va nous permettre d'établir l'identification et l'existence potentielle des contaminants étudiés sur les différents échantillons de sol prélevé, lors du forage des puits à l'intérieur de l'usine et les échantillons d'eau prélevée sur les différents points d'eau et fontaines publiques (voir chapitre VI. SP01-SP03). Un autre objectif visé dans cette phase, il concerne l'établissement de la relation de *l'isotherme d'absorption* pour chaque composé du contaminant étudié (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}), cette relation est très importante dont la mesure ou elle va nous permettre de tracer la relation entre la concentration du contaminant restant en solution (dans la phase fluide) et la concentration adsorbée par la phase solide (le sol), ou en d'autre terme l'estimation du coefficient de répartition Kd , paramètre important pour la relation $Q=f(C)$.

2. Matériels et méthodes

2.1 Analyse de potabilité des eaux

Le but de cette analyse est de vérifier en premier lieu la potabilité des eaux, des points et fontaine publiques adjacentes de notre usine. L'analyse concerne la recherche des différents indicateurs de potabilité à savoir la détermination des taux du Nitrite (NH_3), Chlorure (CL^-), Sulfate (SO_4^-) et Ammonium (NH_4^+). Ces analyses ont été exécutées en collaboration avec le laboratoire de toxicologie du CHU de Annaba (Annexe A).

Matériels: nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible, tube à essai, pipette en verre, Erlenmeyer en verre, burette.

Méthode: les eaux sont échantillonnées sur une période de 24 mois, elles sont d'abord été placées dans des bouteilles en plastique à une température de $+4^{\circ}C$. Ensuite nous avons utilisé la méthode

spectrophotométrique pour le dosage des sulfates et nitrite, et la méthode volumétrique pour les chlorures.

- Principe de dosage des sulfates: (méthode nephélemétrique) méthode basée sur la mesure photométrique de l'absorption produite par le trouble résultant de la précipitation du sulfate de baryum en milieu acide. Le précipité étant maintenu en suspension homogène, par un agent tensio actif Tween 20. la lecture se fait à 420nm.

- Dosage des chlorures: (méthode de Mohr) les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrite d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

- Cette méthode est basée sur la copulation des nitrites en présence d'alphanaphtylamine et d'acide sulfanilique donnant un complexe rouge à 520nm.

- Dosage de l'ammonium: les composés ammoniacaux réagissant avec le réactif de Nessler (iodomercure de potassium en milieu alcalin) en donnant un complexe stable colloïdal jaune brunâtre ou rougeâtre. La lecture au spectrophotomètre se fait à 400-425nm.

2.3 Dosage des métaux lourds (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) dans le sol

Le but de ce dosage est double, premièrement quantifier la valeur des métaux lourds forment le contaminant étudié, dans les échantillons de sol prélevé, et deuxièmement la détermination du coefficient de répartition (de distribution).

Matériels: pour les besoins du protocole expérimental nous avons utilisé: Four à moufle, bain de sable, capsule en porcelaine, Erlenmeyer en verre, balance de précision, un appareil SAA (A800) (Spectrophotomètre d'Absorption Atomique), Réactif chimique: Acide nitrique, Acide chlorhydrique.

Méthode: mode de prélèvement: les sols sont échantillonnés sur une profondeur qui varie de 0 à 150m, les échantillons sont placés dans des sacs en plastique dûment identifié, voir le tableau.VI.2.

Préparation des échantillons: les échantillons sont homogénéisés, puis séchés à $105^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$, les échantillons sont ensuite tamisés à 2mm. *Minimalisation à chaud:* les échantillons sont minéralisés par digestion acide à l'eau régale. Chaque échantillon fait l'objet d'une prise d'essai de $0.4g \pm 0.5mg$, chaque prise est placée dans un erlenmeyer en verre où elle reçoit 3ml d'eau déminéralisé, 7.5ml d'acide chlorhydrique (38% Normapur) et 2.5ml d'acide nitrique (65% Normapure). Le mélange est fermé hermétiquement et laissé à température ambiante pendant 12h. Le minéralisât est ensuite concentré par ébullition pendant 2h. Après refroidissement, le volume est ajusté à 25ml avec de

l'eau déminéralisée. Des blancs de minéralisats (sans sol) sont préparés simultanément (Promeyrat. S, 2001).

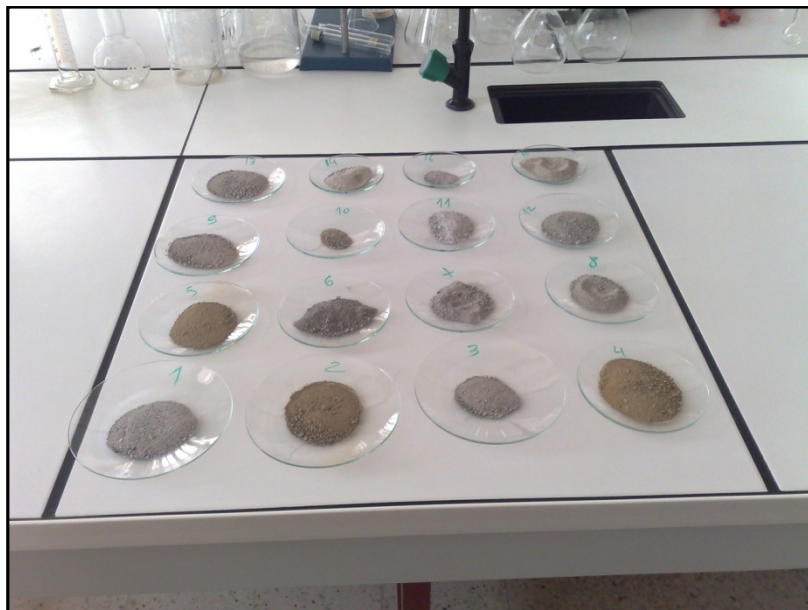


Photo VII.01—Echantillons de sols minéralisés

Analyse: le dosage des métaux dans le minéralisat est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique en mode flamme ou en four, dont le principe est le suivant: "la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique d'identification et de dosage basée sur la propriété que possèdent les atomes d'un élément, à l'état fondamental, d'absorption d'énergie lumineuse émise par une radiation monochromatique dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément à doser; cette absorption proportionnelle au nombre d'atomes en présence. Permet par référence à une gamme étalon, de déterminer la concentration en éléments (métaux, ou non-métaux) d'un échantillon (Viala. A, 1998)".



Photo VII.02–Le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) 800

3. Détermination du coefficient de répartition K_d (méthode tube à essai)

Le tube à essai est l'instrument le plus simple pour mesurer l'adsorption des contaminants sur les sols. Le principe consiste à mélanger une masse de sol avec un volume de solution de concentration connue. Puis, la suspension est agitée durant un temps précis à température constante. Enfin, cette suspension est centrifugée et filtrée pour récupérer le surnageant. La concentration de contaminant restant en solution permet de calculer la quantité de contaminant adsorbé par le sol selon la relation suivante:

$$Q = \frac{V}{m}(C_0 - C) + Q_0 \quad (\text{VII.01})$$

C : concentration de contaminant restant en solution (mol.L^{-1}) ; C_0 : concentration de contaminant initialement présent en solution (mol.L^{-1}) ; Q : concentration de contaminant adsorbé sur le sol (mol.kg^{-1}) ; Q_0 : concentration de contaminant initialement adsorbé sur le sol (mol.kg^{-1}) ; V : volume de solution (L) ; m : masse de sol (kg).

Il est fréquent de considérer que Q_0 est négligeable. Le rapport entre la concentration de contaminant retenu sur la phase solide Q et la concentration de contaminant restant en solution C est appelé comme nous l'avons expliqué «coefficient de Partage», ou encore «coefficient de distribution » (Limousin et *al*, 2007), est donné par la formule suivante:

$$K_d = \frac{Q}{C} \quad (\text{VII.02})$$

3.1 Isothermes d'adsorption du Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} sur le sol.

L'adsorption du plomb et/ou du cadmium, et du chrome a été mesurée en introduisant 10g de sol tamisée à 2mm dans 25 mL d'une solution de chlorure de plomb ($PbCl_2$) et/ou de chlorure de cadmium ($CdCl_2$) et chlorure de chrome ($CrCl_3$). Un seul des trois éléments était présent dans la solution à des concentrations initiales différentes: 0.20 $\mu g/L$; 0.40 $\mu g/L$; 0.80 $\mu g/L$; 1.20 $\mu g/L$; 1.50 $\mu g/L$; 1.75 $\mu g/L$; 1.90 $\mu g/L$.

Pour chaque concentration, 3 répétitions ont été effectuées. Les suspensions ont été agitées pendant 72 h à 20°C avec un pH maintenu constant et égal à 6, puis centrifugées et filtrées. La concentration du plomb et/ou de cadmium, chrome restant en solution a été mesurée par SAA800, les résultats de cette analyse effectuée dans le laboratoire de l'unité environnement du CNT à Alger sont présentés en Annexe B1, B2.

4. Résultats et discussions

4.1 Analyse de potabilité des eaux

La Figure VII.01 représente la variation des paramètres de potabilités en fonction du temps obtenue après analyse.

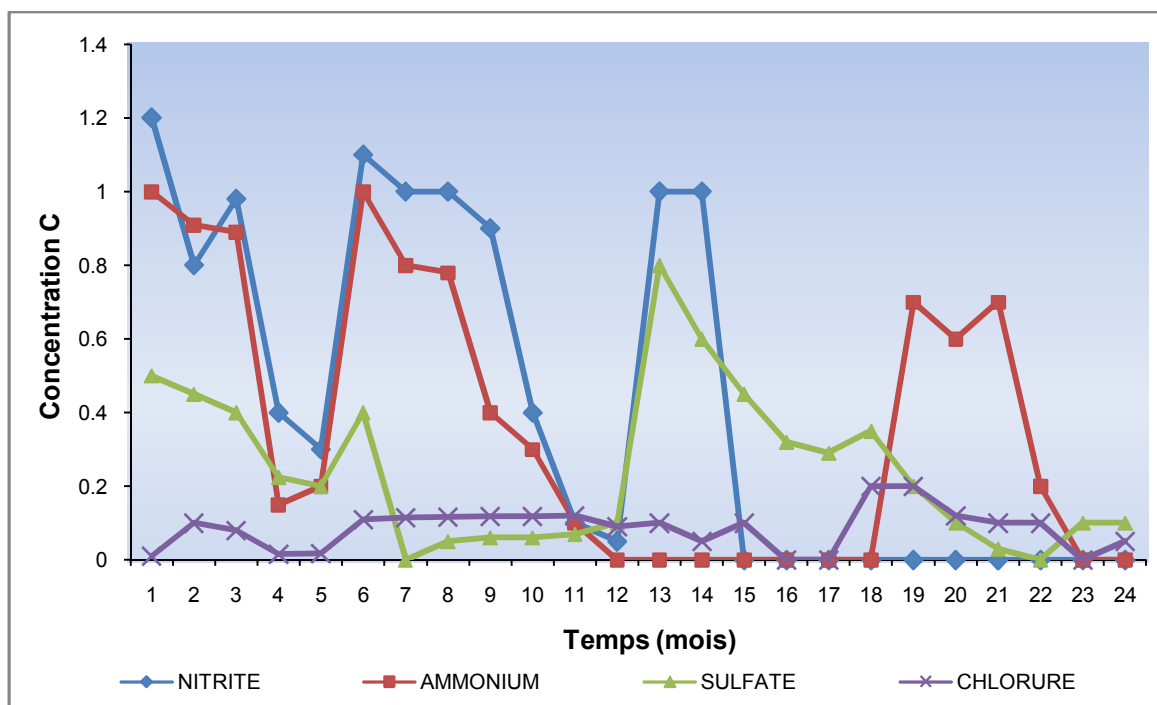


Fig. VII.01–Variation des paramètres de potabilités sur deux années, SP01 (Annexe A1, A3).

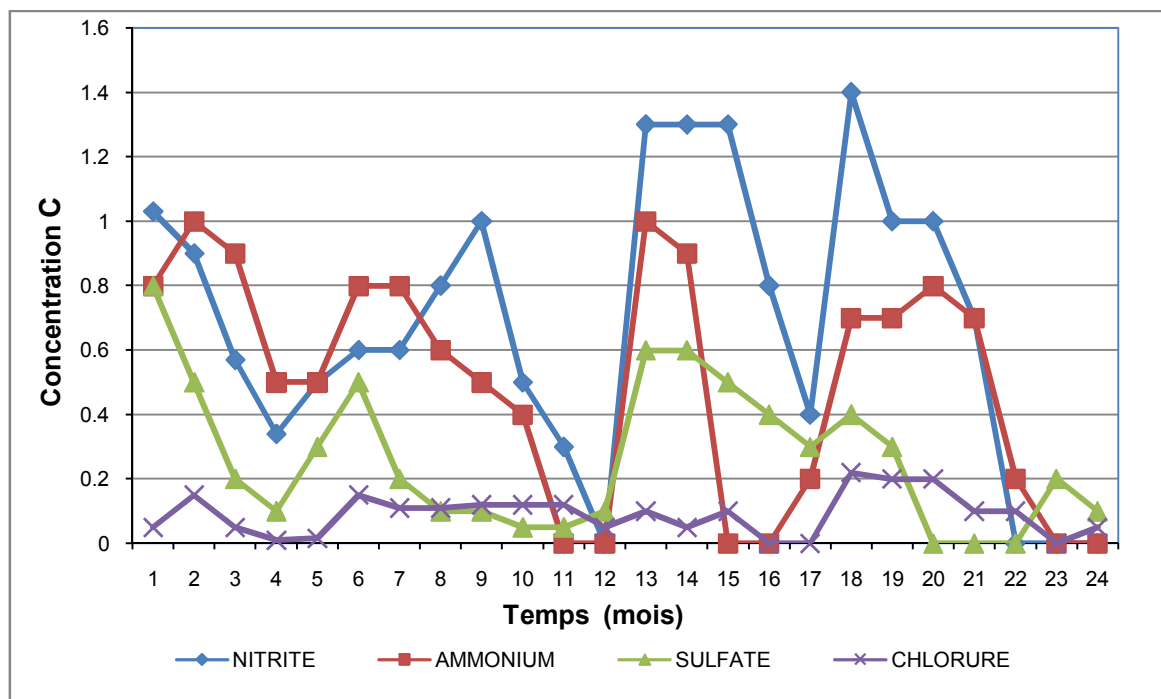


Fig. VII.02–Variation des paramètres de potabilités sur deux années, SP03 (Annexe A2, A4).

Nous remarquons, que les nitrites et l'ammonium sont supérieurs aux normes de l'OMS (0,5mg/L pour les nitrites et 0,1mg/L pour l'ammonium, 200mg/L pour les sulfates) et ceci durant presque toute la durée de l'étude, ainsi que les sulfates sont élevés pendant les six premiers mois de chaque année. Ces valeurs élevées rendent compte de la présence d'une pollution aux alentours de l'usine de peinture. Rappelons que les nitrites et l'ammonium sont des indicateurs de la pollution.

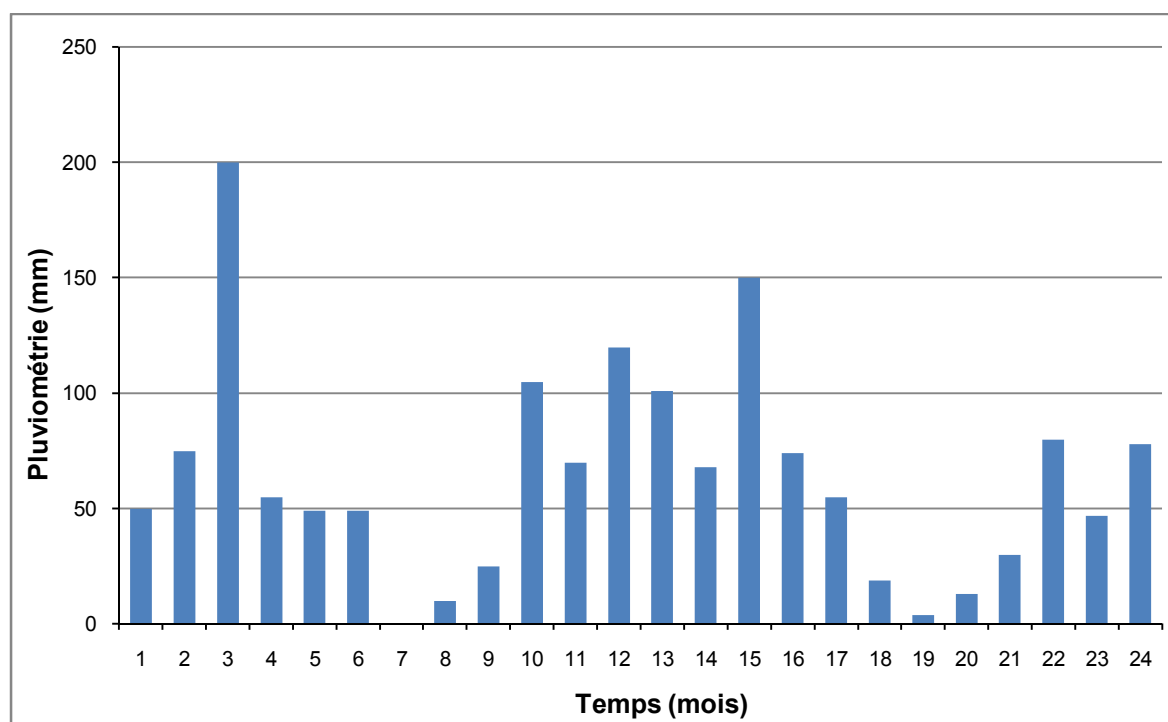


Fig. VII.03–Histogramme de la pluviométrie du site d'étude sur deux années (service métrologique de Souk Ahras)

Si on compare l'évolution des concentrations en fonction de la pluviométrie, on remarque qu'il n'y a pas de relation directe entre les deux. En effet, on pourrait s'attendre un à phénomène de lessivage, due à la grande quantité de pluie enregistrée pendant les trois premiers mois Figure VII.03, mais ce n'est pas le cas. Au contraire, pendant cette période on enregistre des valeurs maximales de nos concentrations.

Si on relie cette évolution à l'activité de l'usine de peinture, on remarque que les valeurs enregistrent des niveaux très bas pendant l'été ce qui correspond en fait à la période des congés annuels (juillet et août).

4.2 Dosage des métaux lourds (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) dans le sol

Les résultats de l'analyse des métaux lourds (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) sont montrés dans le Tableau VII.11 obtenue après calcul de pondération (conversion) par rapport à 0.4g de sol dans 25ml de minéralisât.

Tableau VII.1—Concentration des métaux lourds dans les échantillons prélevés, d'après Annexe B1.

Paramètre N° d'ordre	Plomb ($\mu\text{g/g}$)	Cadmium ($\mu\text{g/g}$)	Chrome ($\mu\text{g/g}$)
A1	26.78125	0.4925	25.75625
A9	18.2875	0.40725	8.45625
A3	27.225	0.47225	36.25
A7	24.825	0.24125	39.1375
A4	27.91875	0.6415	9.5125
B10	0.8175	0.1385625	27.80625
B6	0.00625	0.0095625	5.60625
B8	14.55	0.253	36.925
B6'	6.70625	0.352375	0.5625
B5	0.86125	0.2966875	2.506875
A2	5.57875	2.483125	3.5325

4.3 Estimation des Isothermes d'adsorption du Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} dans le sol.

Les concentrations de plomb et/ou du cadmium, chrome adsorbé sur le sol ont été calculées d'après les résultats d'analyse d'absorption des métaux lourds en Annexe B2 et selon l'équation VII.01 (après conversion), ce qui a permis de construire les isothermes d'adsorption du plomb et cadmium et du chrome se trouvent dans nos échantillons Figure VII.04.

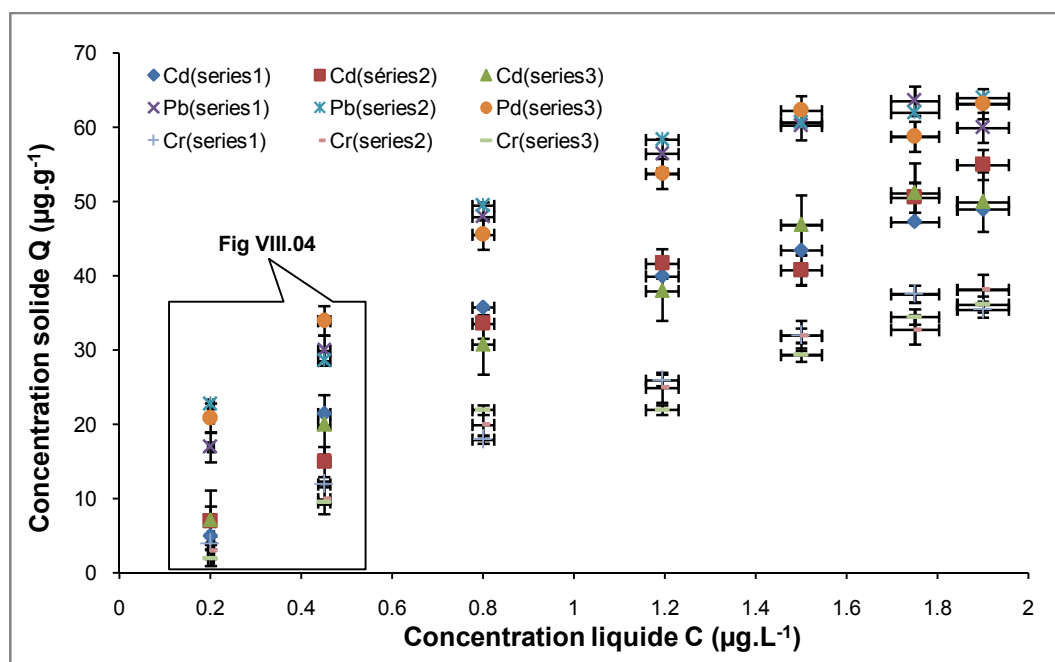


Fig.VII.04–Isothermes d’adsorption du Plomb, Cadmium et du Chrome sur le 10g de sol (tamisés à sec à 2 mm) après 72h de temps de contact dans un minéralisât de 25ml (rapport sol/solution : 0,4 kg.L^{-1}).

Les trois isothermes peuvent être considérés comme linéaires en dessous de 0,44 mg.L^{-1} Figure VII.05.

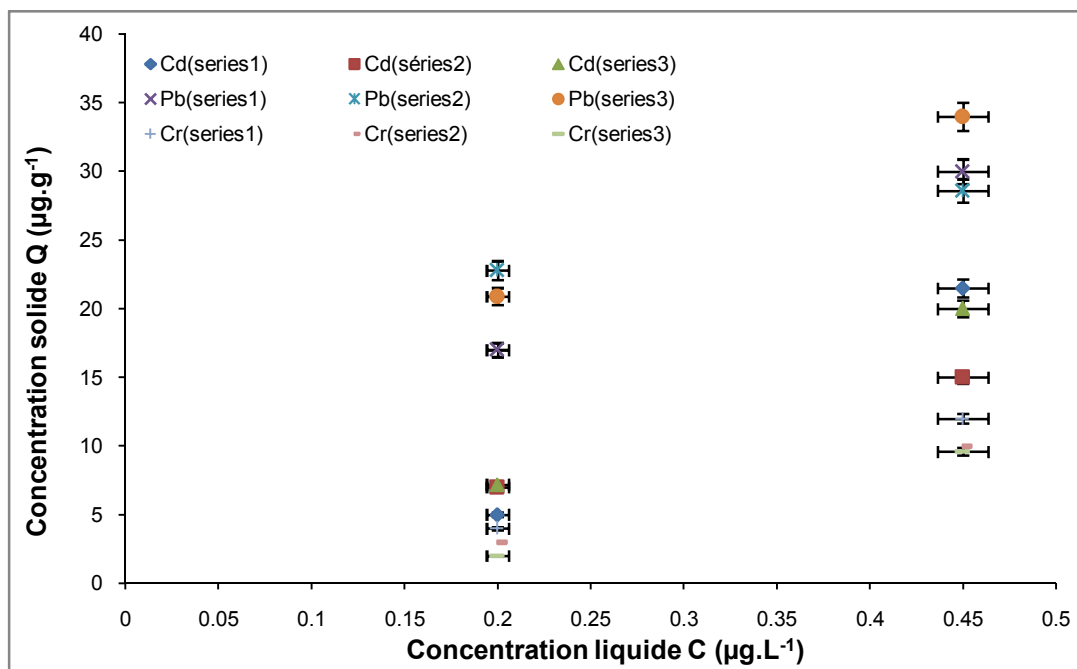


Fig.VII.05–Isothermes d’adsorption du Plomb, Cadmium et du Chrome sur le sol en dessous de 0,44 mg.L^{-1} .

La Figure VII.05, nous donne les isothermes d’adsorption du Plomb, Cadmium et du Chrome, pour des concentrations inférieures à 0,45 mg.L^{-1} . Nous trouvons ainsi les valeurs des coefficients de

partage (distribution) et les coefficients de régression r^2 déduites des équations des droites obtenues, regroupées dans le tableau suivant:

Tableau VII.2–Valeurs du coefficient de partage pour le *Pb*, *Cd*, *Cr*

Métaux	Coefficient de partage K_d	Coefficient de régression r^2
Plomb	24.465	0.8947
Cadmium	24.809	0.9304
Chrome	19.224	0.9692

Un coefficient de partage unique de 24 L.g^{-1} peut être retenu pour les deux éléments (Pb^{+2} , Cd^{+2}). Concernant le Chrome, ce coefficient est en accord avec les valeurs moyennes rencontrées dans la littérature pour ce type de sol (ex. : Reynolds et *al*, 1982 ; International Atomic Energy Agency, 1994 ; Ohnuki, 1994 ; Environmental Protection Agency, 1999 ; Szenknect et *al*, 2005).

Chapitre-VIII-

**Simulation numérique du transfert d'eau et
de soluté dans les milieux poreux et
réponse qualitative du schéma combiné
MEFMH/VF**

Chapitre. VIII

Simulations numériques du transfert d'eau et de soluté dans les milieux poreux et réponse qualitative du schéma combiné MEFMH/VF

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des tests numériques 2D/3D pour la simulation de l'écoulement et le transport à travers des milieux poreux. Pour cela nous avons développé un programme de calcul en 2D, basé sur le schéma éléments finis mixtes-volumes finis traité dans le chapitre IV. Notre code de calcul permet donc de résoudre un système couplé formé d'une équation elliptique (équation IV.06) discrétisée par une méthode d'éléments finis mixtes hybrides et une équation parabolique de type diffusion-convection-réaction (équation IV.07), discrétisée par une méthode de volumes finis de type "vertex-centred" semi-implicite en temps. De plus, nous avons choisi d'utiliser les relations de Mualem-van Genuchten, $\theta(h)$ et $K(h)$, (van Genuchten, 1980) (Chapitre I). Les paramètres décrivant ces équations (α et n) ont été déterminés par ajustement aux données des essais expérimentaux obtenus sur échantillons de sol, prélevés lors du forage (teneur en eau, niveau de la nappe,...etc) avec le code RETC (van Genuchten et al, 1991). Les paramètres hydrodispersifs nécessaires afin de résoudre l'équation de transport, ont été aussi obtenus par ajustement⁽¹⁾ sur des données expérimentales obtenues par analyse des valeurs de la contamination prélevées sur échantillons (la concentration actuelle).

Donc notre schéma, est implémenté sur le code FreeFem++ (Annexe C) (Hecht et al, 2002). Cet outil est très utile pour déterminer la localisation et le temps de parcours des solutés dans le milieu poreux non saturé d'un système hydrologique qui correspond à notre site d'étude (site ENAP), dans ce cas la simulation est effectuée sur un profil local du site (seulement la zone sous l'usine).

⁽¹⁾ utilisation d'une méthode de résolution inversée, basée sur l'utilisation de la contamination mesurée (observée) réellement sur le site d'étude.

Le test de validation de notre schéma combiné, est réalisé avec un exemple académique, où nous avons comparé les résultats de calcul effectués par le logiciel Visual MODFLOW Premium version 2009 (Schlumberger, 2009), obtenue lors d'une étude d'impact de la pollution de la nappe de l'aéroport de Waterloo (USA), avec celle obtenue par le code FreeFem++ (Hecht et *al*, 2002). Ce test est conduit sous condition de saturation.

Par la suite, nous avons réalisé un test de simulation numérique en 2D de la pollution d'un milieu poreux non saturé (aquifère) situé à l'aplomb d'une usine de production de peinture (source de contamination, de $250 \times 200 m^2$ de surface) cette dernière est située à l'extrémité nord de la ville SOUK AHRAS au nord-est de l'Algérie. Où nous avons obtenu des résultats qualitatifs montrant le risque engendré par cette usine sur la santé de la population avoisinante, en matière de pollution des eaux souterraines par les métaux lourds (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2}) entrant dans la fabrication des peintures.

Il s'agissait en dernier lieu d'utiliser les fichiers de sortie du code FreeFem++ (composantes horizontales et verticales de la charge hydraulique, teneur en eau et degrés de concentrations, calculés dans la zone non saturée), ces fichiers comportent les résultats de la simulation de l'écoulement et du transfert de solutés obtenus dans la zone non saturée de notre site d'étude exécutée par FreeFem++. Ces résultats ont été utilisés comme base de donnée par le code de calcul Visual MODFLOW (Annexe D) et cela en vue d'une modélisation et une prédiction globaliste en 3D de l'écoulement et du transport de soluté à travers la nappe d'eau, pour l'ensemble du profil global du site d'étude (surface $02kms \times 02kms$).

2. Résolution numérique

Le schéma numérique utilisé pour résoudre le système d'équations formées par (IV.06) et (IV.07) est basé donc sur une combinaison entre une méthode des éléments finis mixtes hybrides et une méthode volumes finis. La première méthode est appliquée pour approcher la vitesse de Darcy et la charge hydraulique dans l'équation (IV.06). La deuxième méthode est utilisée pour approcher la concentration dans l'équation (IV.07).

2.1 Schéma EFM hybrides

La discrétisation de l'équation elliptique (IV.06) par une méthode d'éléments finis mixtes mène à la résolution d'un système linéaire dont la matrice associée n'est pas définie positive. Numériquement cette méthode coûte trop chère au niveau du stockage de la matrice. L'une des approches utilisées pour ramener la résolution à celle d'un problème à matrice symétrique définie positive, consiste à dualiser les conditions de raccord des flux. Il s'agit d'introduire des multiplicateurs de Lagrange sur les arêtes pour obtenir la continuité des flux à travers les interfaces. On obtient ainsi les méthodes mixtes hybrides (Brezzi. B et Fortin. M, 1991). La méthode des éléments finis mixtes hybrides utilisée dans notre code de calcul est définie par les fonctions de bases de l'espace de Raviart-Thomas de plus bas degré (ordre 0).

L'approximation élément fini mixte hybride $(\vec{q}_h(t), h_h(t), \lambda_h) \in X_0^h \times M^h$ de $(\vec{q}(t), h(t), \lambda)$ est la solution du problème :

$$\begin{cases} \int_{\mathcal{T}} K^{-1} \vec{q}_h \cdot \vec{s}_h d\mathcal{T} - \int_{\mathcal{T}} h_h \operatorname{div} \vec{s}_h d\mathcal{T} + \sum_{L \in \mathcal{T}} \int_L \lambda_h \vec{s}_h \cdot \vec{n} dL = 0 & \forall \vec{s}_h \in RT_0 \\ \int_{\mathcal{T}} w_h \operatorname{div} \vec{q}_h d\mathcal{T} = 0 & \forall w_h \in M^h \end{cases} \quad (\text{VIII.01})$$

Où les espaces de dimension finie RT_0 et M^h ont été définis dans le chapitre IV. Il est possible de ramener la solution du système (VIII.01) à une solution d'un autre système linéaire dont la seule inconnue est le vecteur des multiplicateurs de Lagrange λ_h , avec une matrice creuse, symétrique et définie positive. $\vec{q}_h$ et h_h sont obtenues localement en résolvant un système linéaire sur chaque élément. Ces dernières années, la popularité de la méthode des éléments finis mixtes hybrides a fait des progrès considérables dans le cadre de développement des algorithmes efficaces pour résoudre ce système (Chen. Z, Ewing. RE., 1999).

2.2 Schéma VF semi-implicite ‘vertex centred’

Le schéma volumes finis utilisé dans notre code, pour approcher l'équation en concentration, est de type ‘vertex centred’ semi-implicite en temps. Il consiste à approcher le terme convectif par un schéma de Godunov et le terme diffusif par une approximation éléments finis P_1 . Le schéma considéré est semi-implicite : explicite pour la convection et implicite pour la diffusion. Il est à noter que le pas du temps est calculé automatiquement en respectant la condition CFL (Mustapha. OE, 2005). Ainsi notre schéma est donné par :

$$\begin{aligned} C_j^{n+1} - \frac{\Delta t^n}{|M_j|\theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j/\Gamma} (C_l^{n+1} - C_j^{n+1}) \frac{D_{jl}^n}{\delta_{jl}} |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{F}_j^n C_j^{n+1} \\ = C_j^n + \frac{\Delta t^n}{|M_j|\theta_j R_j} \sum_{l \in \partial M_j} (C_l^n - C_j^n) (-\vec{q}_l^n \cdot \vec{n}_{jl})^+ |l| + \frac{\Delta t^n}{\theta_j R_j} \mathcal{G}_j^n \end{aligned} \quad (\text{VIII.02})$$

Où :

$$D_{jl}^n = -\frac{|T|}{|l|} \delta_{jl} \nabla N_{M_l T} \cdot D_T(\vec{q}) \nabla N_{M_j T} \quad (\text{VIII.03})$$

Avec $N_{M_l T}$ sont les éléments fini P_1 standards et

$$D_{\mathcal{T}}^n = \frac{1}{|\mathcal{T}|\Delta t^n} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{\mathcal{T}} D(x, \vec{q}_h^n) dx dt \quad (\text{VIII.04})$$

Maintenant, supposons connu C_h^n à l'instant t_n , l'implantation numérique du schéma combiné (VIII.01)-(VIII.02) se fait en plusieurs étapes. La première consiste à résoudre, grâce au schéma éléments finis mixtes hybrides, un système linéaire avec une matrice symétrique défini positif. Dans la deuxième étape on récupère la vitesse q_h^n et la charge hydraulique h_h^n en résolvant un système linéaire sur chaque élément. La dernière étape est consacrée au calcul de la concentration C_h^{n+1} à l'instant t_{n+1} en résolvant un système linéaire avec une matrice creuse.

3. Choix du domaine à modéliser, maillage, conditions initiales et aux limites

Le but de cette partie est double, premièrement on procédera à l'implémentation des équations (VIII.01) et (VIII.02) dans le code FreeFem++ (Hecht et *al*, 2002), un test de validation en condition de saturation sera effectué entre notre modèle et le logiciel de calcul MODFLOW2009 (Schlumberger, 2009). Deuxièmement, un test d'efficacité de notre modèle, sous condition de non saturation est effectué sur un exemple pratique (la pollution par l'usine).

3.1 Teste 01: test de validation

L'exemple de validation présenté dans le manuel d'utilisation du logiciel Visual MODFLOW Premium est un exemple classique de littérature. Il représente une étude concrète de la pollution d'un aquifère localisé au niveau de l'aéroport de Waterloo (US) par un agent polluant (JP4 : un carburant des avions) au niveau de la zone d'approvisionnement (Photo VIII.1).

Pour la validation de notre modèle nous avons choisi d'utiliser les résultats d'un exemple classique de littérature exposée dans le manuel d'utilisation du logiciel Visual MODFLOW Premium (Schlumberger, 2009), cet exemple représente une étude d'impact environnemental d'une zone de ravitaillement en carburant pour avions (JP4) au niveau de l'aéroport de Waterloo(US), et plus particulièrement la contamination par le Pb^{+2} . Les données de ce test ainsi que les résultats, sont disponible dans le manuel d'utilisation du logiciel Visual MODFLOW Premium.

Les données utilisées pour les tests 1, 2 et 3 (Tableau VIII.1 et VIII.2), peuvent être classées en deux catégories :

1. **Données physiques** : sont l'ensemble des données qui représentent l'identification géomorphologique et physique des sols rencontrés (densité, teneurs en eau, conductivité hydraulique verticale et horizontale, porosité effective et réelle,...) ces données ont été mesurées à partir d'échantillons prélevés sur site,
2. **Données régime hydraulique et paramètres du polluant** : sont l'ensemble des données caractérisant l'écoulement du flux d'eau, la profondeur de la nappe d'eau, les paramètres de recharge de la nappe d'eau, les paramètres de pompage des puits d'eau situés à côté de la zone de stockage, et enfin le degré de pollution des eaux mesurés à partir d'échantillons prélevés au niveau des puits d'eau (observation) et analysés au laboratoire. Ces prélèvements d'échantillons d'eau représentent une campagne de suivi de la pollution des eaux des puits d'observation sur une période de temps étalée sur 3500 jours.

Donc le premier exemple (Test 1, Tableau VIII.1, VIII.2), concerne la validation de notre schéma combiné EFMH-VF pour un milieu homogène et isotrope Ω (Figure VIII.01), représentant un profil vertical du sous sol de l'aéroport de Waterloo (zone de ravitaillement), les conditions aux bords sont illustrées dans la Figure VIII.01. Les autres paramètres du test sont donnés par les tableaux VIII.1 et VIII.2.

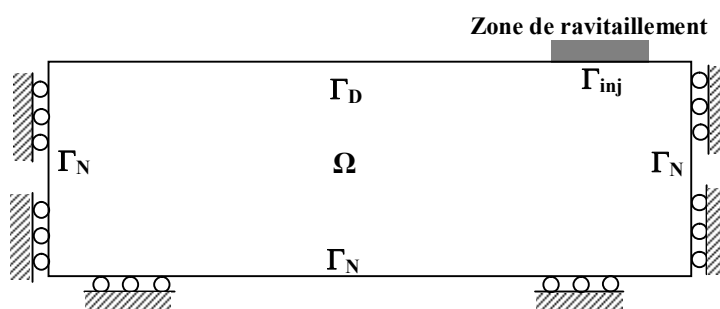


Fig.VIII.01–Test01 : Frontières et conditions aux limites

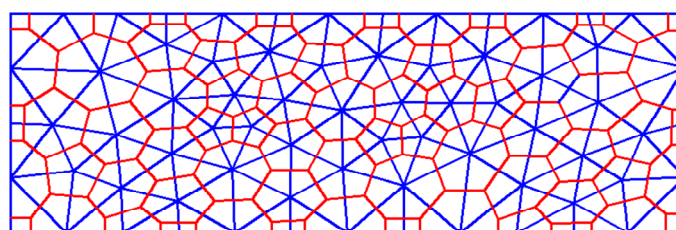


Fig. VIII.02–Test 01 : Maillage dual et primal

Tableau VIII.1–Caractéristiques de la source de pollution.

	Test 01	Test 02	Test 03
La conductivité hydraulique K_x	0.0002m/s	0.0002m/s	0.0002m/s
La conductivité hydraulique K_y	0.0002 m/s	0.0002 m/s	0.0002 m/s
Degré d'injection de la source ^(a)	1.00e7, 1/mg/L/j	5.459e7, 1/mg/L/j	1.36475e3, 1/mg/L
Facteur de dégradation	1.00 1/j	1.00 1/j	1.00 1/j
Facteur de retrad	1.00	-	-
Longeur de la source	100.00m	250.00m	250.00m
Largeure de la source	100.00m	200.00m	200.00m

^(a)Représente la quantité de polluant rejeté par une unité surface (mètre carré), continue dans le temps pour le test 01, 02 et discontinue (ponctuel) pour le test 03(le test 03 correspond à une contamination étalée seulement sur 2500 jours).

Tableau VIII.2–Paramètres de la simulation (Test 1 et Test 2)

	Test 01	Test 02	Test 03
La durée totale	7300 j	10000 j	10000 j
La charge hydraulique en amont.	19.00 m	20.00 m	20.00 m
La charge hydraulique en aval.	18.00 m	11.80 m	11.80 m
Coefficient de diffusion	0.00 m ² /j	0.00374, m ² /j	0.00374, m ² /j
Niveau de la nappe	±0.00 m	-05.00 m	-05.00 m
La densité apparente du milieu poreux	1300 kg/m ³	1600 kg/m ³	1600 kg/m ³
La porosité effective	0.15	0.25	0.25
La porosité totale	0.30	0.30	0.30
La dispersivité longitudinale	10.00	10.00	10.00
La dispersivité transversale	0.10	0.10	0.10
La constant $k_{s,1}$	0.0001, m ³ /kg ^(a)	0.0001, m ³ /kg	0.0001, m ³ /kg
La constant μ_{w1}	0.20, 1/j ^(a)	0.20, 1/d	0.20, 1/d
La constant μ'_{w1}	0.36, 1/j ^(a)	0.36, 1/d	0.36, 1/d
La teneur en eau à la saturation θ_s	0.339	0.170	0.170
La teneur en eau résiduelle θ_r	0.0	0.0	0.0
Parameter α	1.74, 1/m ^(a)	1.74, 1/m	1.74, 1/m
Parameter n	1.38 ^(a)	1.38	1.38
Fraction des sites d'échange suppose f	0.47 ^(a)	0.47	0.47

^(a) Comme le plomb (Pb^{+2}) est un élément chimique commun entre le JP/4 et la peinture, nous avons adopté les mêmes valeurs numériques que le test2

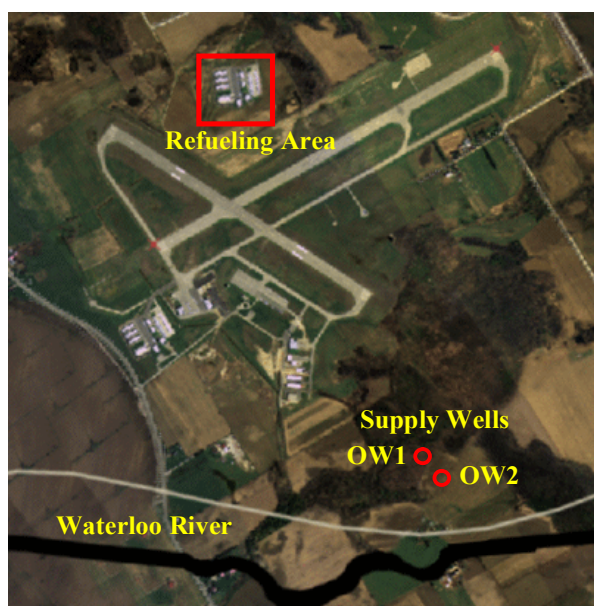

Photo VIII.1–Waterloo airport, USA (Schlumberger, 2009)

Photo VIII. 2–Usine de peinture de Souk Ahras, Algérie (Gheris, Meksaouine, 2010)

3.2 Test 2,3 : simulation de la propagation d'un polluant, transféré à travers la zone non saturée (ZNS)

Ce test est dédié à la simulation numérique de la pollution d'un aquifère situé à l'aplomb d'une usine de production de peinture (source de contamination) située à l'extrémité nord de la ville SOUK AHRAS au nord-est de l'Algérie (Photo VIII.2). Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement à la simulation d'infiltration d'un produit chimique (Pb^{+2} , élément minéral entrant dans la fabrication des peintures) émis par la source de pollution à travers la zone non saturée (ZNS) du sol. Nous nous limitons uniquement à une portion de la nappe d'eau, c'est celle limitée par le domaine d'étude représenté dans la Figure VIII.03.

Pour remédier à un déficit d'alimentation en eau, l'usine a procédé à la réalisation de deux forages d'eau de 150m de profondeur pour chacun. Lors des travaux de forage, nous avons procédé à la récupération d'échantillons de sol composées principalement d'argile sableuse, sur plusieurs profondeurs, ces échantillons ont été soumis aux analyses physico-chimiques et toxicologiques réalisés au niveau du laboratoire de mécanique des sols du centre universitaire de SOUK AHRAS pour les essais d'identifications physiques, au laboratoire de toxicologie du CHU de Annaba (Annexe A) et au niveau du Centre National de Toxicologie (CNT) à Alger pour les paramètres de pollution (Annexe B1,2). De plus nous avons installé des piézomètres pour la mesure, de la charge hydraulique en amont et en aval du domaine d'étude, ainsi que la profondeur de la nappe d'eau. L'ensemble des données physiques et hydrogéologiques sont résumées dans les tableaux VIII.1 et VIII.2.

Remarque : Etant donné que l'objectif principal du présent travail est l'implémentation d'une méthode numérique basée sur l'utilisation d'un schéma combiné de type MEFM/VF pour la discrétisation et la modélisation du transfert dans les milieux poreux non saturées. Nous avons adopté par souci de simplification l'hypothèse suivante : Afin de limiter le temps de calcul nous choisirons une profondeur limitée à 20m, donc le sol est considéré comme homogène et isotrope sur la totalité de cette profondeur. Par conséquent les paramètres physiques sont considérés comme constants.

Donc sur environ 5Ha que couvre l'installation de l'usine de production des peintures (source de la contamination), une coupe verticale représentant le profil du site a été modélisée avec le code FreeFem++

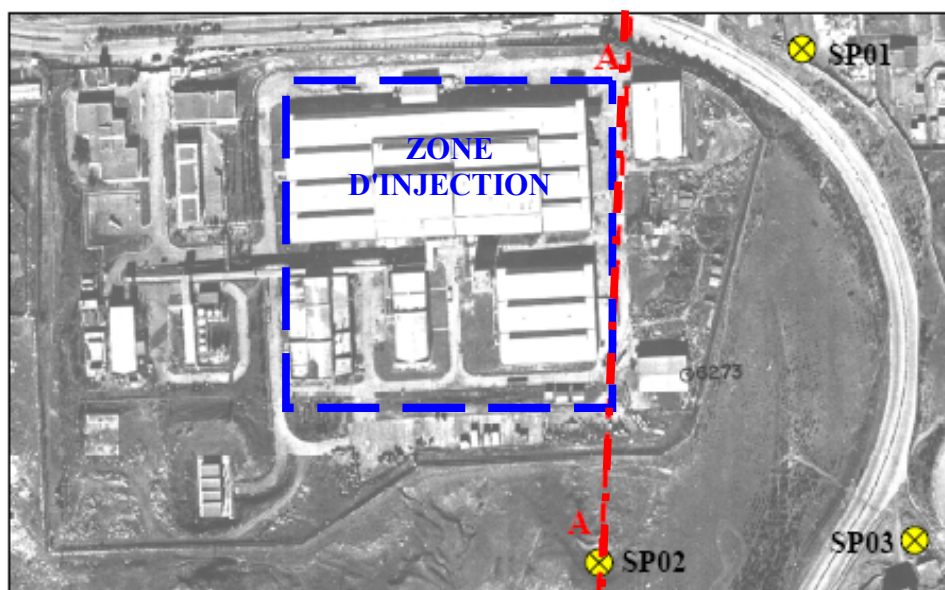


Photo. VIII.3—Vue aérienne de l'usine de production des peintures ville de SOUK AHRAS
SP01, SP02, SP03 puits de prélèvement, A-A profile verticale.

La période de la simulation varie de 10 à 10000jours, effectué sur un PC *Intel Centrino*. La surface du sol représente une condition limite dite « atmosphérique », une condition de flux nul est appliquée sur les frontières imperméables du domaine d'étude, car les parois sont imperméables pour la zone non saturée, condition type Neumann. La concentration injectée durant la simulation est de type (Cauchy) pour le soluté injecté et Dirichlet pour le reste de la surface (Figure IV.1 chapitre IV).

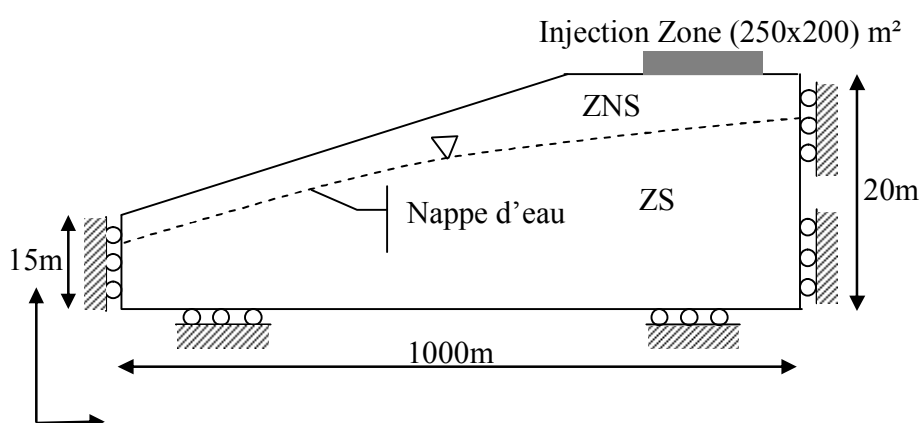


Fig. VIII.3—Test 2 : frontière et condition aux limites du domaine d'étude

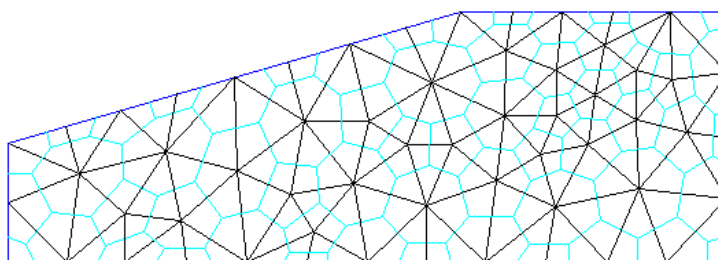


Fig. VIII.04–Test 02 : Maillage dual et primal

De plus, les paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs utilisés lors des simulations (tableau VIII.3) sont ceux trouvés par ajustement aux points expérimentaux obtenus sur échantillons de sol (calcul inverse avec le code RETC (van Genuchten et *al*, 1991)).

Tableau VIII.3–Paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs retenus pour la modélisation (test 02,03).

Paramètre hydrodynamique						Paramètres de transport		
θ_r (-)	θ_s (-)	α (cm^{-1})	n (-)	K_s ($cm.h^{-1}$)	l (-)	λ_L (m)	λ_T (cm)	K_d ($g^{-1}.cm^3$)
0.00	0.17	1.74	1.38	6.00	0.5	10.0	0.10	0.024(Pb)
								0.024(Cd)
								0.019(Cr)

Avec θ_r et θ_s , la teneur en eau résiduelle et saturée ; α , n et l , les paramètres du modèle *MvG* ; K_s la conductivité hydraulique à saturation ; λ_L et λ_T dispersivités longitudinales et transversales et K_d coefficient de partage permettant d'introduire le facteur de retard dans le code.

Toute la hauteur de la zone non saturée du sol est comprise dans la « zone de transition » estimée pour notre exemple à 05m au-dessus de la nappe. Vue que le coefficient de partage K_d du plomb et du cadmium sont identiques (Tableau VII.2), d'une part et d'autre part leurs impacts sur l'environnement et sur la sante sont proches (Chapitre V), nous avons choisi de prendre en compte uniquement le plomb comme élément représentatif de la contamination du site.

4. Résultats et discussions

4.1. Test 1: test de validation

La validation se fait en comparant le calcul effectué à partir du logiciel Visual MODFLOW2009 et notre schéma implanté dans le code FreeFem ++, par rapport aux valeurs observées sur site (analysées sur des échantillons prélevés au puits d'observation (OW1), (Schlumberger, 2009)). Tout d'abord, nous remarquons l'efficacité de logiciel Visual MODFLOW pour l'estimation et la prévision de transport de soluté dans un milieu saturé. Ainsi nous obtenons pour nos essais un coefficient de corrélation égal à 99,19%. Les Figures VIII.05 et VIII.06 représentent des formes typiques de l'évolution de la concentration en fonction du temps. Leurs formes sont comme prévues. Dans un premier temps, nous avons une absorption rapide de la contamination, puis une stabilisation progressive reflétant la saturation du sol par le contaminant absorbé, ou communément appelée la phase d'équilibre de l'isotherme, Figure VIII.07. En ce qui concerne notre modèle, il ya une bonne corrélation entre les résultats obtenus par le code FreeFem++ et le logiciel Visual MODFLOW, donc une bonne correspondance avec les valeurs observées sur le site (un coefficient de régression égal à 99,05% est obtenue).

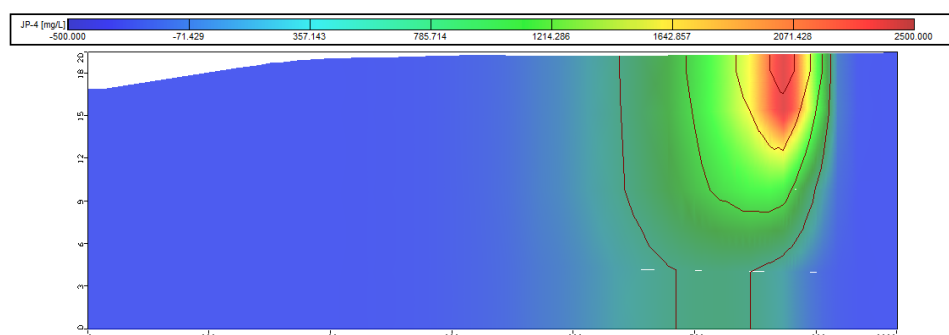


Fig VIII.05–Forme de la concentration estimée par Visual MODFLOW à 7300 jours.

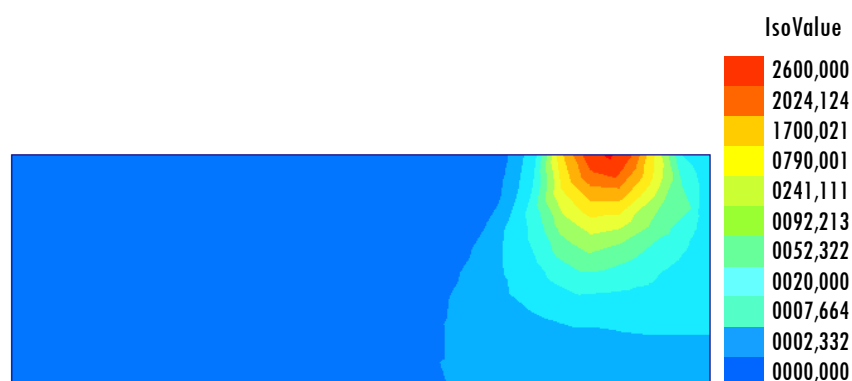


Fig.VIII. 06– Forme de la concentration estimée par FreeFem++ à 7300 jours.

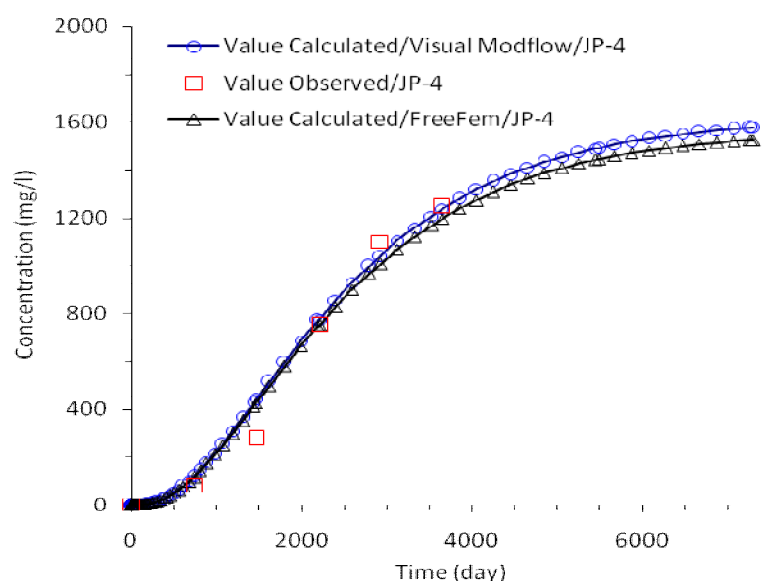


Fig.VIII .07– Test de validation du schéma combiné (EFMH-VF) par rapport au code Visual MODFLOW.

Cette grande corrélation montre la puissance de la méthode d'élément fini mixte hybride / volume fini, utilisée pour la résolution du système d'équations couplées, implantée dans le code FreeFem++. Ce couplage permet en outre l'estimation directe des taux de la concentration présente dans la phase liquide (C) par rapport à la phase solide (Q), ainsi il permet de faire abstraction à une étude supplémentaire pour la détermination des isothermes d'adsorption.

Par contre le MODFLOW par exemple, utilise pour la discrétisation du transport une méthode découplée : une technique de caractérisation par différence finie basée sur une méthode mixte Eulérienne-Lagrangienne, les résultats obtenus par ce type de méthode sont caractérisés par une divergence et instabilité numérique, pour certaines conditions de maillage associé aux différents paramètres hydrogéologiques, ainsi que la complexité des phénomènes d'interaction. Cette méthode est implantée dans un module spécifique appelé (MT3D). Ce module utilise les résultats de calcul du flux obtenu séparément par un autre module appelé (MODFLOW), de plus le MT3D exige la définition au préalable du type de l'isotherme utilisé, par l'intermédiaire d'un coefficient appelé coefficient de partage $Kd = Q/C$ (rapport de la concentration présente dans la phase solide sur la concentration présente sur la phase liquide) ce coefficient est considéré comme constant sur la totalité du temps de résidence de la substance polluante. Ce qui est considéré comme une simplification, étant donné que cette relation (Isothermes d'adsorption) est non linéaire.

4.2. Test 2,3: simulation de la propagation d'un polluant

Contrairement à boucaux de code de calcul existant dans le marché (ex. Visual MODFLOW2009). Le premier avantage d'utilisation du schéma combiné est son efficacité de calcul à la fois dans les sols non saturés et saturés, avec prise en compte de l'interaction chimique de la substance présente dans la phase liquide et la phase solide. Evitant ainsi une longue et couteuse opération de mesures des différents isothermes d'absorptions des substances polluantes.

Comme prévu, le panache des contaminants est sud-horizontal à cause des caractéristiques convectives de la zone non saturée Figure VIII.08. Aux premier temps de la simulation, les concentrations dans la zone non saturée du domaine sont caractérisées par une propagation convective des contaminants grâce au gradient hydraulique peu élève qui retarde la migration vers la couche de l'aquifère Figures VIII.08a, b. Par contre la convection est faible dans la partie zone saturée du domaine en comparant avec celle des de la zone non saturée. Ceci est dû principalement au fait que la dispersion est dominante dans l'équation en concentration dans la couche aquifère, par la suite la migration du Pb^{+2} suit le mouvement de l'écoulement. Le résultat significatif qu'on peut maintenir est que la concentration du Pb^{+2} atteint la frontière gauche du domaine, mais avec des concentrations faibles, alors l'impact du Pb^{+2} est négligeable lorsqu'il arrive dans la biosphère. Une grande quantité du polluant reste dans la région de la source. Donc le temps de transfert est important autour du site de l'usine.

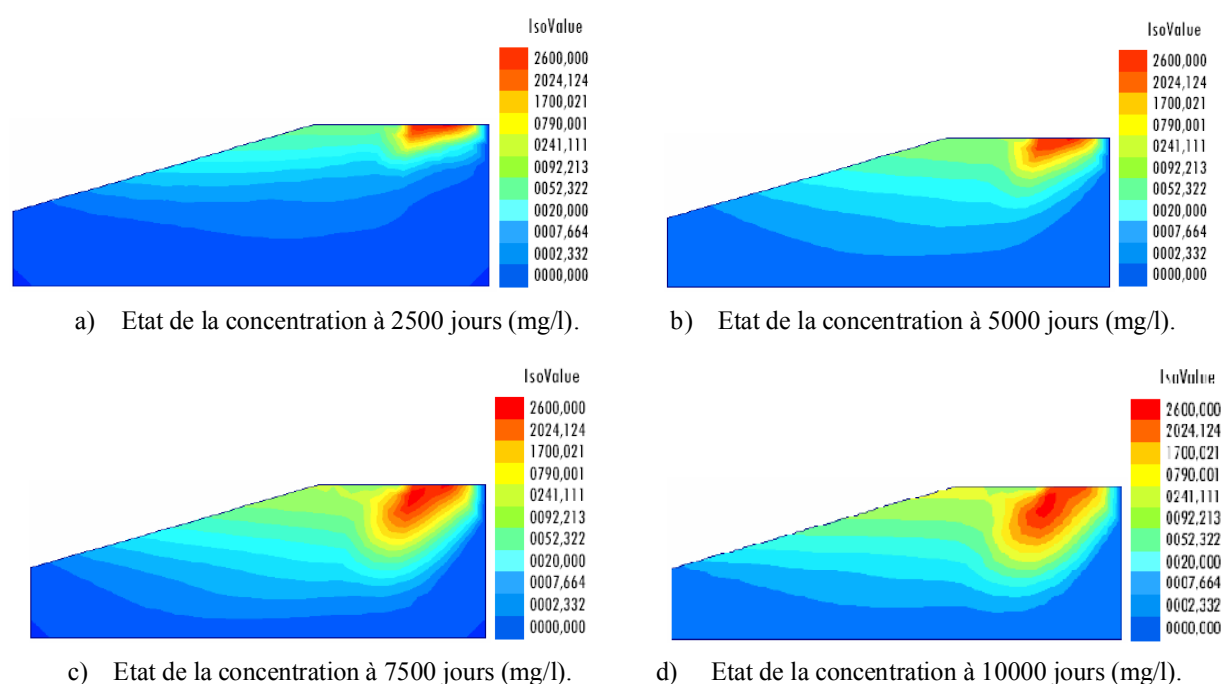


Fig VIII.08–Etat de la concentration on fonction du temps, test 02

4.2.1. Evolutions en fonction de l'espace

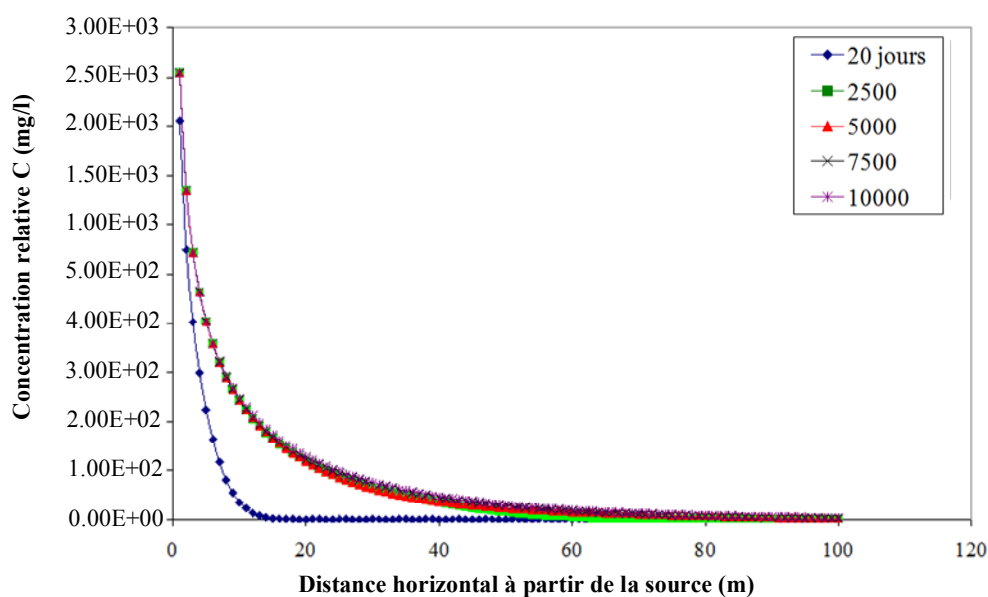


Fig. VIII.09—État de la concentration à la surface, test 02.

La Figure VIII.09 représente la variation de la concentration en fonction du temps et par rapport à l'éloignement de la zone d'injection. Nous remarquons que la pénétration de la contamination sous la surface se fait progressivement et d'une manière inclinée.

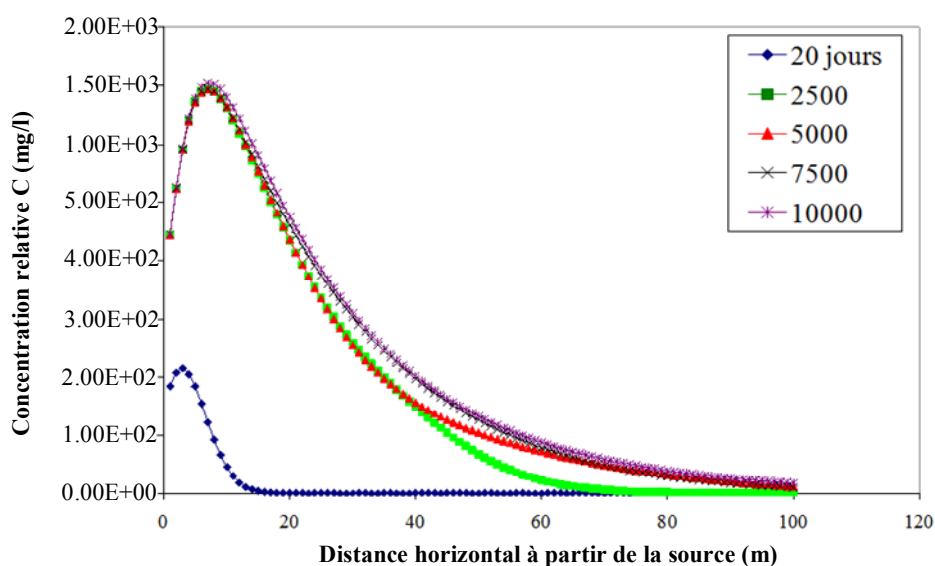


Fig. VIII.10—État de la concentration à une profondeur de 02m, test 03.

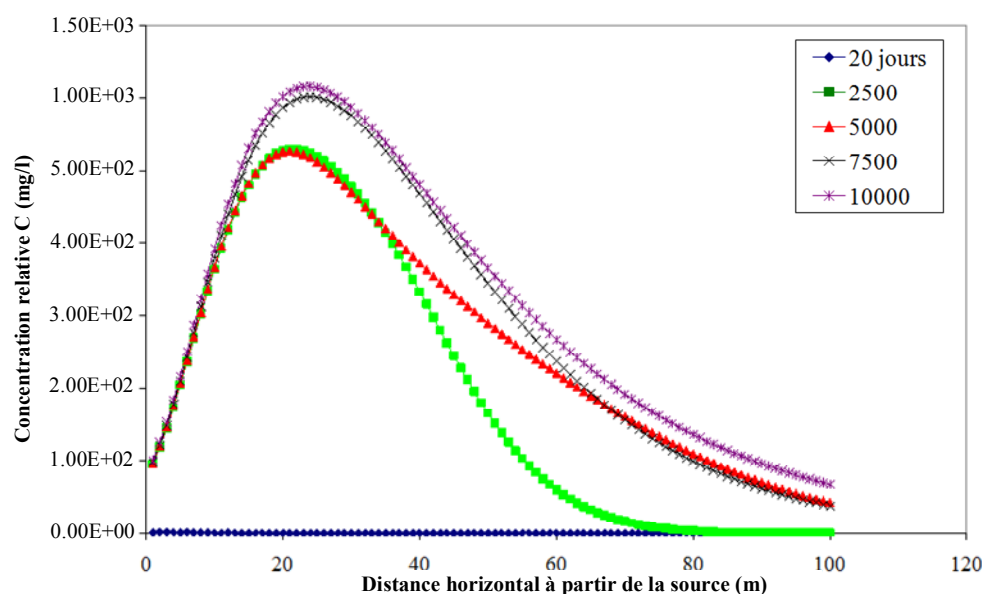


Fig. VIII.11—État de la concentration à une profondeur de 05m, test 03.

Dans les Figures VIII.10 et VIII.11 nous pouvons remarquer que nous avons une rapide augmentation de la valeur de la contamination d'un point de coordonnée (x, z) bien connue, entre le vingtième et cinq millièmè jour, puis nous remarquons un ralentissement au-delà du cinq millièmè jour, cette situation nous renseigne sur le phénomène de saturation des particules du sol par la contamination (stabilisation de l'absorption).

4.2.2 Evolutions en fonction du temps

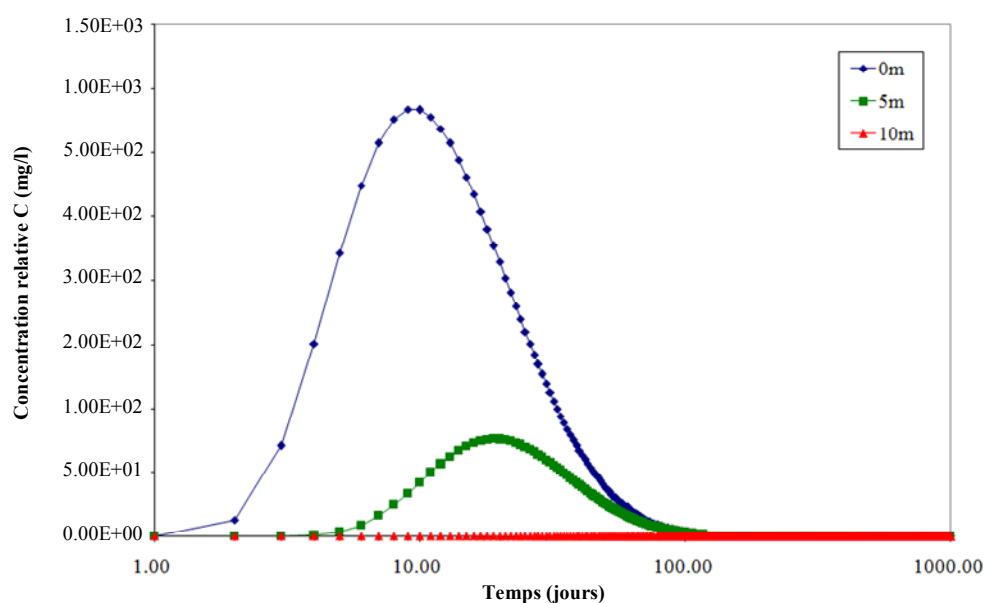


Fig. VIII.12—État de la concentration à une position constante $x=05m$, test 03.

La Figure VIII.12 illustre bien le processus de déplacement de la masse contaminante dans les profondeurs, on remarque que les pics des courbes ont une trajectoire inclinée, d'une part et d'autre part l'existence de la contamination à des profondeurs différentes et selon des degrés divers.

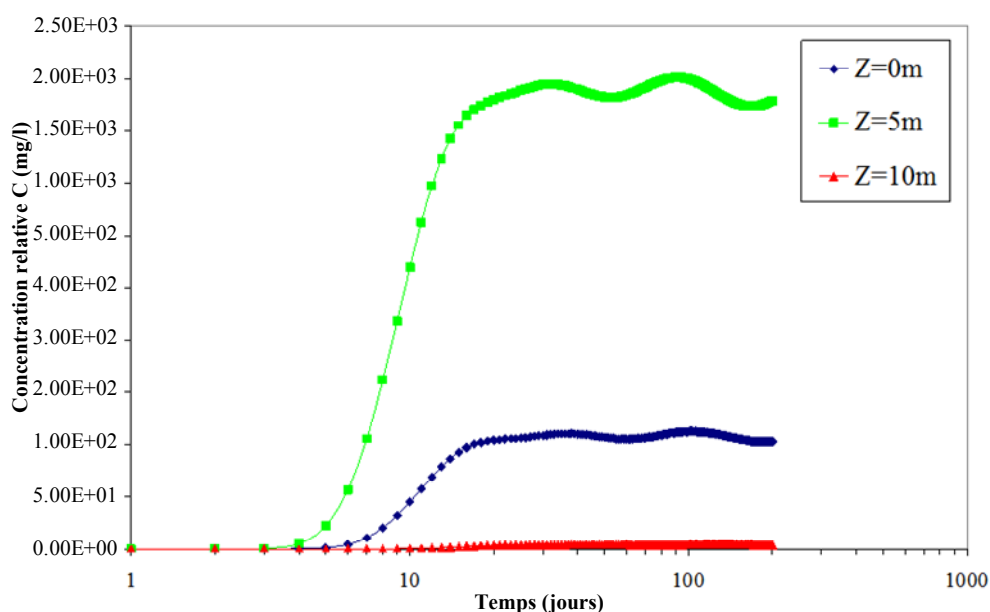


Fig. VIII.13—État de la concentration à une position constante $x=25m$, test 02.

Dans la Figure VIII.13 on observe une certaine fluctuation dans le taux de la contamination à partir du vingtième jour, cette fluctuations traduit l'effet de saturation des sédiments par la contamination, suivie par un effet de lessivage, nous pouvons déduire encore que le phénomène d'hystérise entre la quantité absorbée par la phase solide et la quantité restante en solution, mis en évidence l'existence de la réaction réversible entre l'absorption et la désorption.

5. Simulation et prédiction en 3D de la contamination par l'usine ENAP

Dans cette partie nous terminons notre travail de modélisation par la réalisation d'une simulation à grande échelle et en 3D, de la propagation de la pollution dans la nappe phréatique souterraine, localisée à une profondeur de cinq mètres à partir de la surface (Zone Saturé). Et cela pour l'ensemble du domaine d'étude représenté par un volume de terrain couvrant une surface de $(02 \times 02) \text{ Km}^2$ pour une profondeur de 150m (Figure VIII.17). Cette simulation est réalisée par le logiciel 3D, Visual MADFLOW Premium 2009 (Annexe D). Étant donné que ce logiciel ne peut effectuer des simulations dans la partie non saturée du sous sol, nous avons utilisé les résultats de calcul exécuté par le code FreeFem++ dans la zone non saturée (section 4.2).

5.1 Création et définitions du modèle d'écoulements

Le problème à étudier est représenté par l'usine de production des peintures de SOUK AHRAS. La géologie du terrain se compose d'une formation argilo-marneuse sableuse à graveleuse. Les caractéristiques géométriques du site sont illustrées dans la figure suivante:

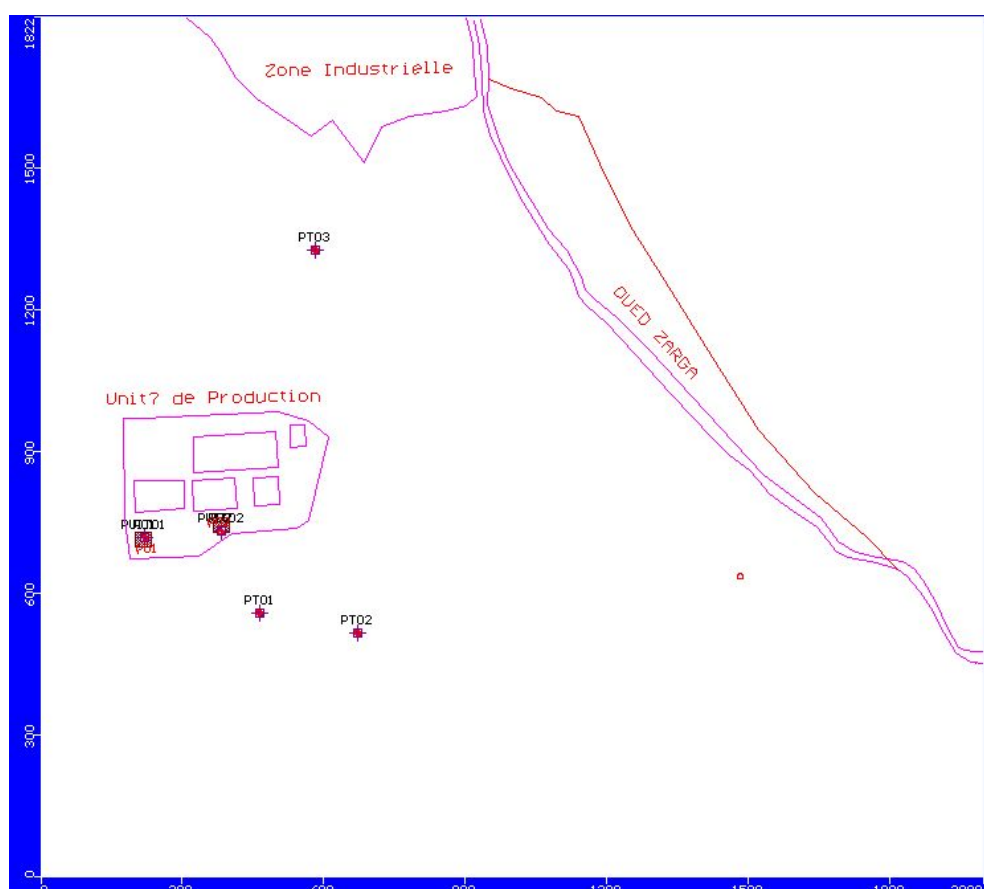


Fig. VIII.14–Position de l'usine par rapport aux points de prélèvements

Le logiciel nous permet d'ajouter une carte supplémentaire pour une visualisation améliorée; nous avons ajouté la photo aérienne du site, dans un format bitmap. L'image doit avoir deux points de géo référence ayant des coordonnées connues. Ces points de géo référence sont les points représentés par les deux forages F01 et F02, cette technique nous permet d'avoir ultérieurement un calage des résultats de la simulation sur la photo de la zone d'étude.



Fig. VIII.15—Calage de la photo aérienne sur le plan de situation de l'usine (Géo-référence)

La figure suivante montre le résultat d'affinage de la grille du modèle autour des domaines les plus importants tels que les puits de forages, la zone du site d'étude et les différents points d'eau. La raison de cette opération est d'obtenir des résultats de simulation plus détaillés dans les endroits d'intérêt.

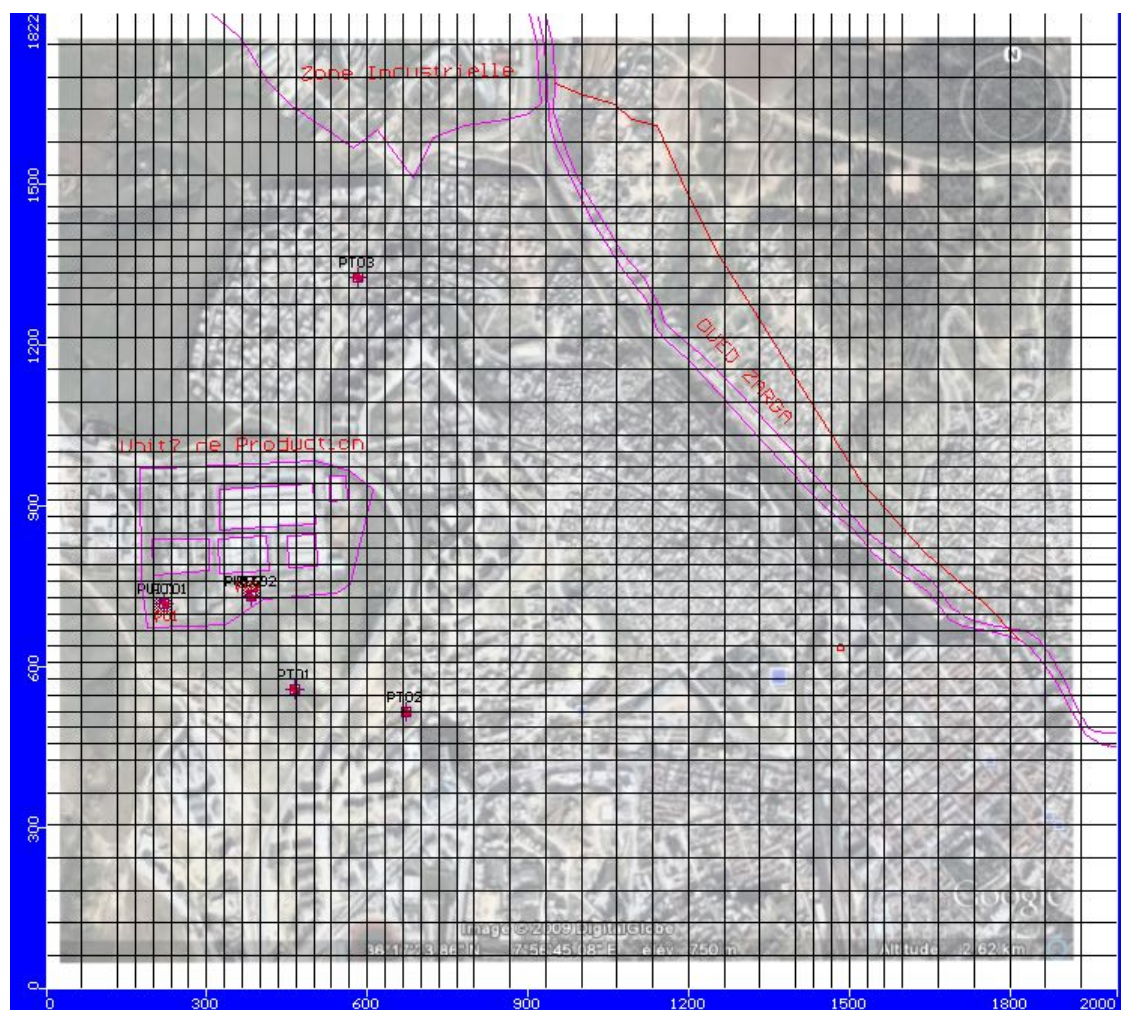


Fig. VIII.16—Grille et maille du modèle

La figure suivante montre la configuration géomorphologique en trois dimensions du site d'étude, ce résultat a été obtenu grâce à l'introduction des coordonnées topographiques (X , Y , Z) du site d'étude, dans le logiciel.

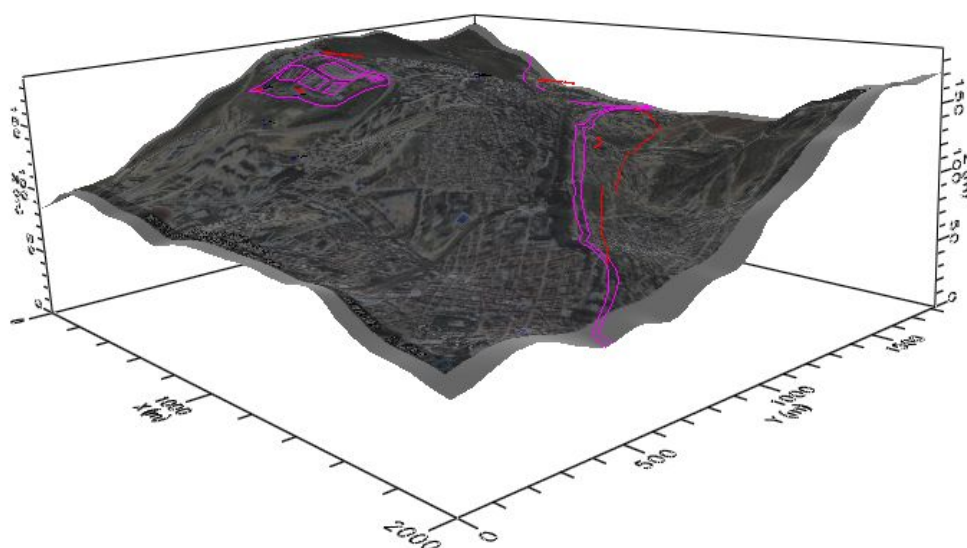


Fig. VIII.17–Configuration du terrain en 3D

L'étape suivante consiste à attribuer les conditions aux limites et aux frontières décrivant à la fois l'état de la concentration initiale et la charge hydraulique en amont et en aval, disponible dans les Tableaux VIII.4 et VIII.5

Tableau VIII.4–Caractéristiques de la source de pollution.

	Simulation 3D
La conductivité hydraulique K_x, K_y, K_z	Voir tableau Figure VIII.18
Degré d'injection de la source ^(a)	5.459e7, 1/mg/L/j
Concentration initiale C_0 ^(b)	1500 mg/L
Facteur de dégradation	1.00 1/j
Facteur de retrad	1[-]
Longueur de la source	250.00m
Largeur de la source	200.00m

^(a)Représente la quantité de polluant rejeté par une unité surface (mètre carrée).

^(b)Valeur correspondant à une concentration initiale obtenue par le code FreeFem++ (Figure VIII.13, test 02).

Tableau VIII.5–Paramètres de la simulation

	Simulation 3D
La durée totale	10000 j
La charge hydraulique en amont.	Variable (Fig VIII.19)
La charge hydraulique en aval.	Variable (Fig VIII.19)
Coefficient de diffusion	0.00374, m ² /j
Niveau de la nappe	-05.00 m
La densité apparente du milieu poreux	Varie de 1600 à 1780 kg/m ^{3(a)}
La porosité effective	Varie de 0.25 à 0.37 ^(b)
La porosité totale	Varie de 0.30 à 0.42
La dispersivité longitudinale	10.00m
La dispersivité transversale	0.10m
La constante $k_{s,1}$	0.0001, m ³ /kg
La constante μ_{w1}	0.20, 1/j
La constante μ'_{w1}	0.36, 1/j
La teneur en eau a la saturation θ_s	Varie de 0.15 à 0.24 ^(a)
La teneur en eau résiduelle θ_r	0.0
Parameter α	1.74, 1/m
Parameter n	1.38
Fraction des sites d'échange suppose f	0.47

^(a)Voir les caractéristiques physiques du sol, Chapitre VI.

^(b)Voir Figure VI.3, Chapitre VI.

5.1.1 Estimation de la perméabilité effective du milieu

Le calcul de la perméabilité effective du milieu hétérogène est effectué en utilisant la loi logarithmique sous sa forme tridimensionnelle d'après l'équation (I.22), avec K_G : perméabilité géométrique moyenne (estimée en calculant la moyenne des perméabilités intrinsèques du sol, donné par le tableau étude sols, Chapitre VI) ; D : représente la dimension de l'espace ($D=3$) ; σ^2 : variance ($\sigma = 1.9$ d'après Gelhar, 1986). La relation entre la perméabilité effective (homogénéisée) et la perméabilité moyenne géométrique est donnée par :

$$K_{ef} = K_G \exp \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) 1.9^2 \right]$$

Tous calculs fait, nous trouvons les valeurs des perméabilités (conductivité hydraulique) en fonction de la profondeur et de la surface (3D), représentées dans la Figure VIII.18

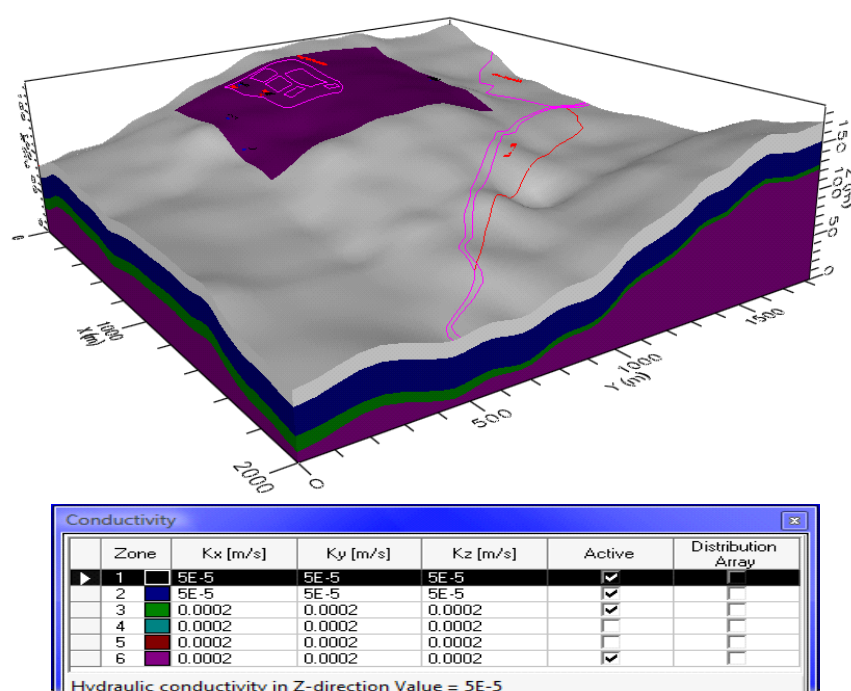


Fig. VIII.18–Répartition spatiale de la perméabilité pour les différentes couches

La Figure VIII.19 représente une vue tridimensionnelle des conditions au frontières de la charge hydraulique en amont et en aval du domaine, cette charge varie selon la géomorphologie du site, elle représente le niveau de la nappe phréatique de la région (nappe libre).

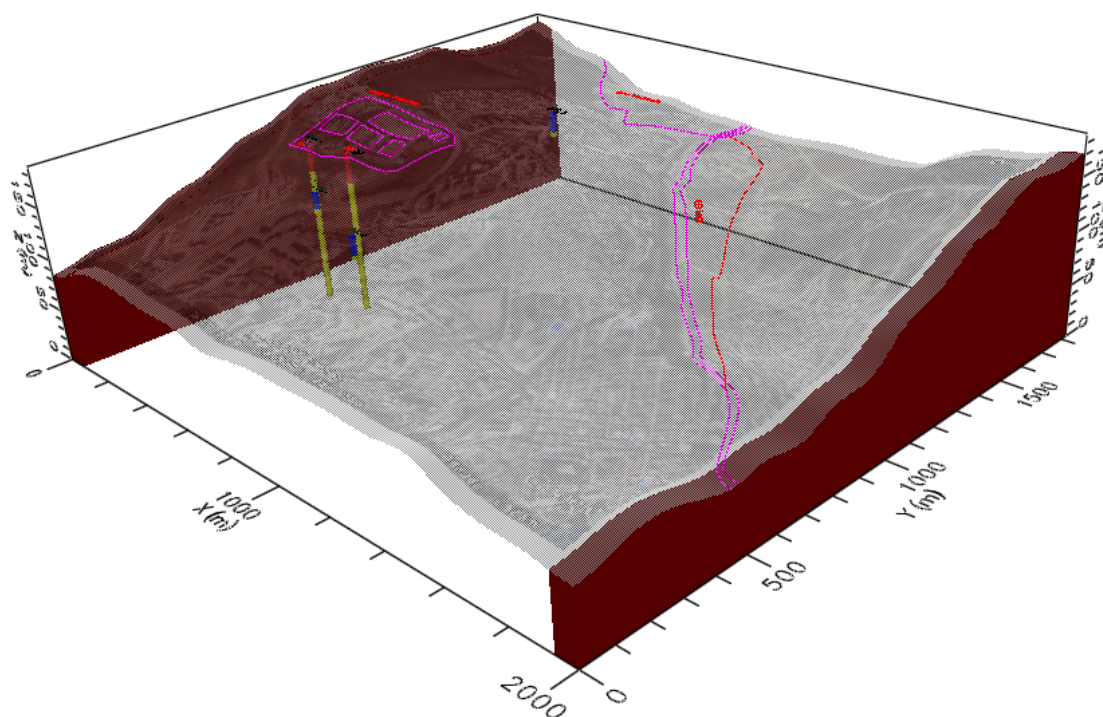


Fig. VIII.19–Condition au frontière-charge hydraulique

Par la suite nous avons procédé à l'introduction des paramètres géotechniques, épaisseur des couches, paramètres physiques des sols recentrés (densité sèche, humide, teneur en eau, perméabilité). Ces valeurs ont été obtenues grâce au recoupement entre les valeurs obtenues au laboratoire, et les valeurs obtenues en exploitant la banque de données des études des sols de la région d'étude, mise à notre disposition par le CTC (agence de Souk Ahras).

Cette Figure (VIII.20) montre la disposition de la stratification des couches géologiques du sous sol, obtenue grâce au module géotechnique de génération des coordonnées 3D, du logiciel.

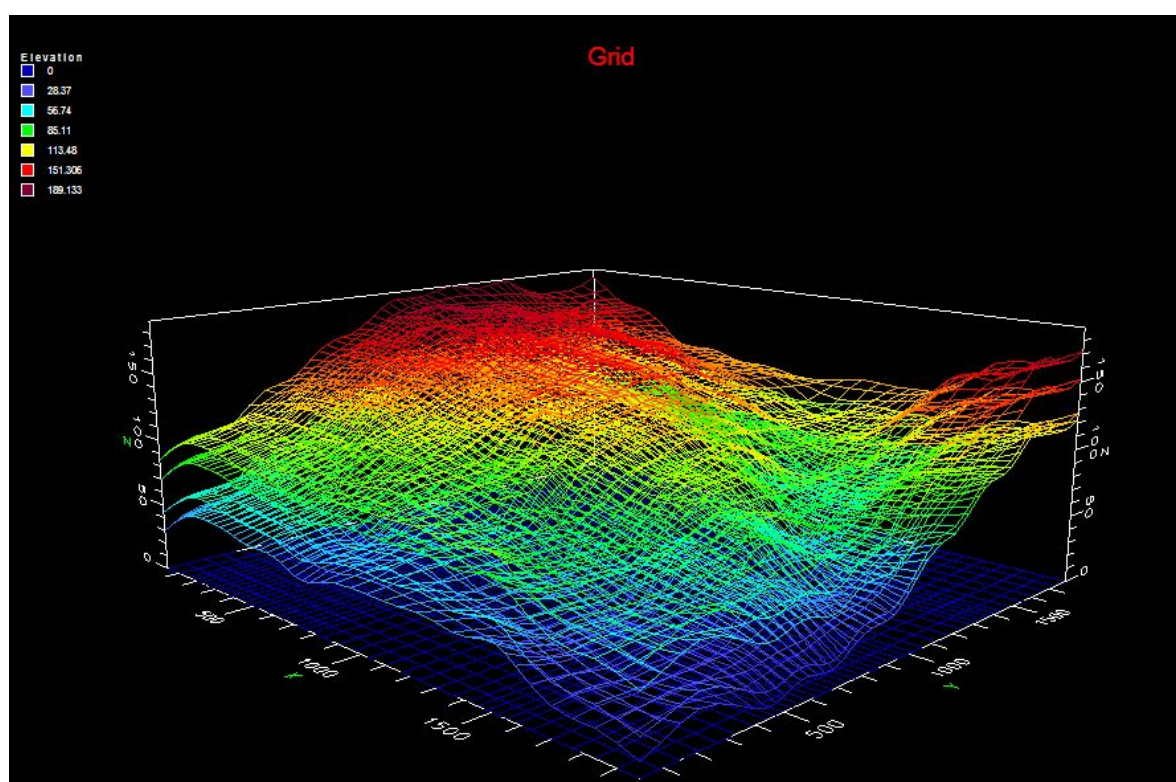
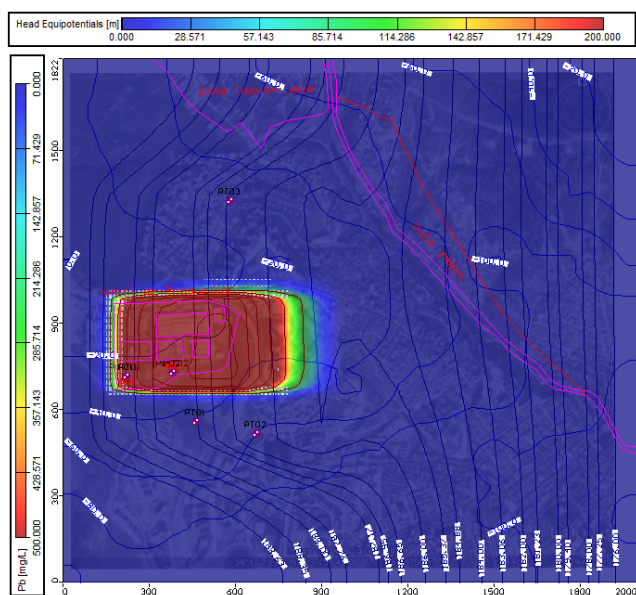


Fig. VIII.20–Élévation du terrain, mode 3D

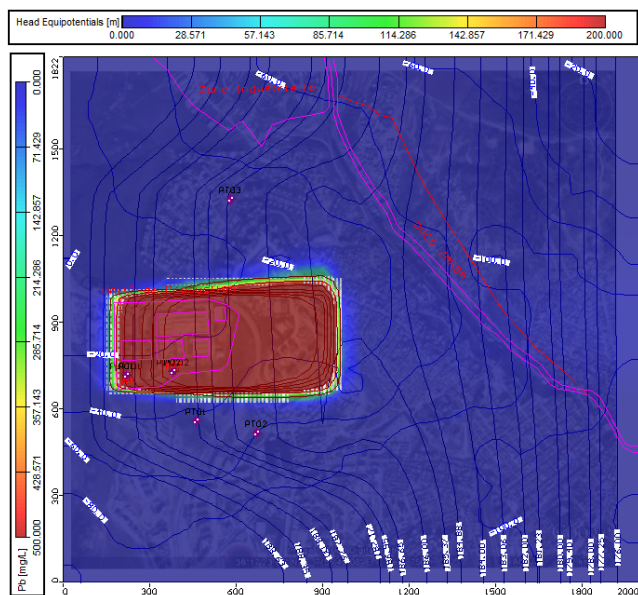
6. Module II - création du modèle de transport des contaminants

Dans cet exemple, la contamination qui sera simulée est celle du plomb. Différentes paramètres de la sorption et de la réactives (coefficients de distribution, coefficient de dégradation) sont introduites pour chaque couche, les propriétés et les procédures pour le modèle de transport sont introduites en utilisant les mêmes types d'outils graphiques que pour les propriétés du modèle de flux. Nous avons utilisé les paramètres montrés dans les tableaux VIII.4 et VIII.5

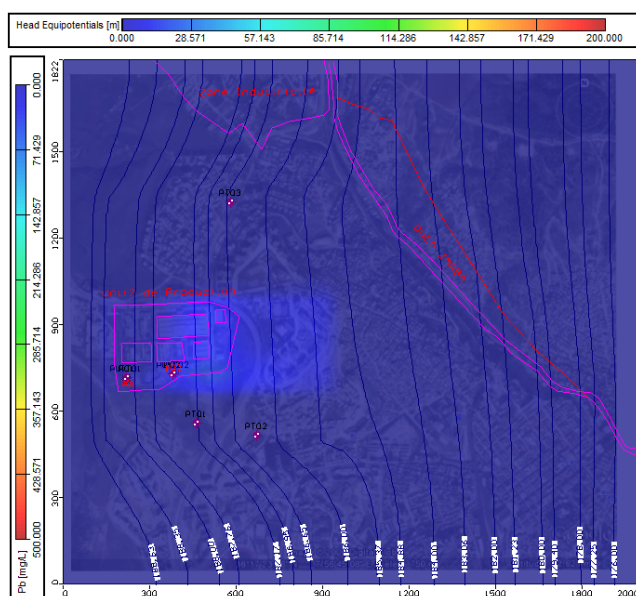
a) 1^{er} Niveau $T=100j$ (début)



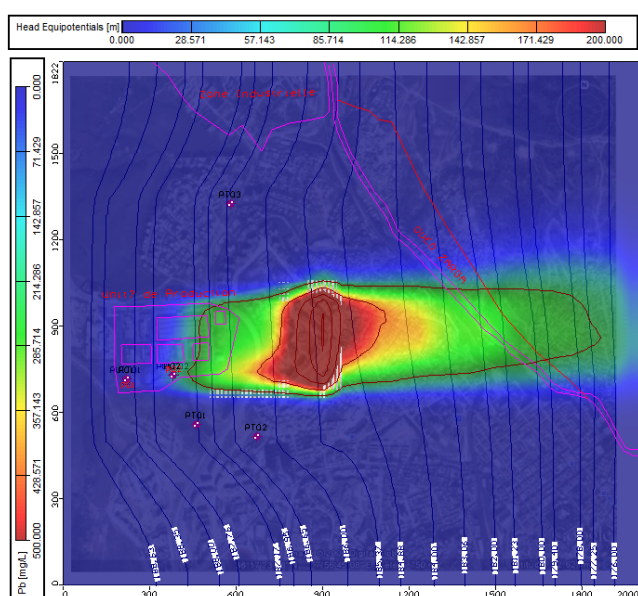
b) 1^{er} Niveau $T=10000j$



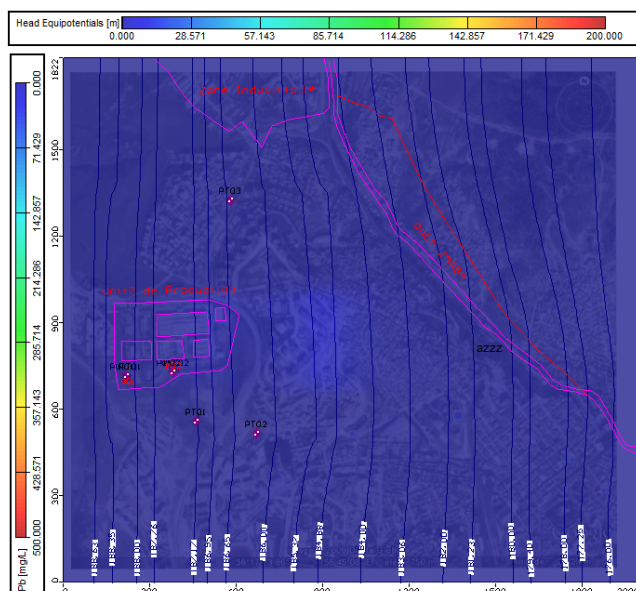
c) 2^e Niveau $T=100j$



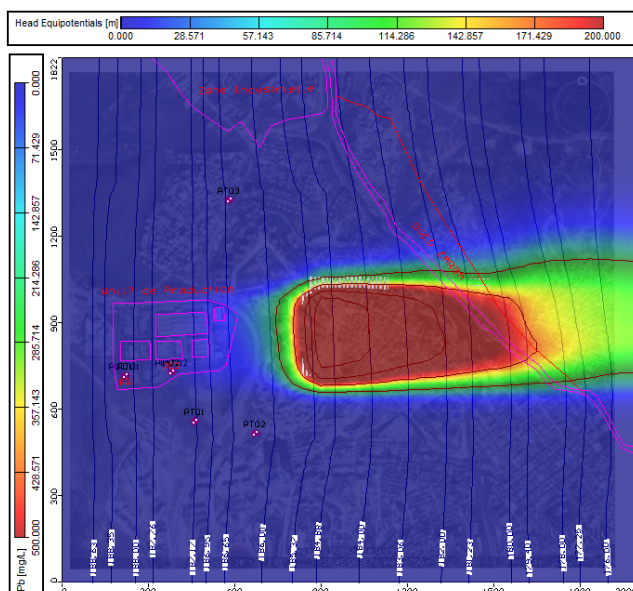
d) 2^e Niveau $T=10000j$



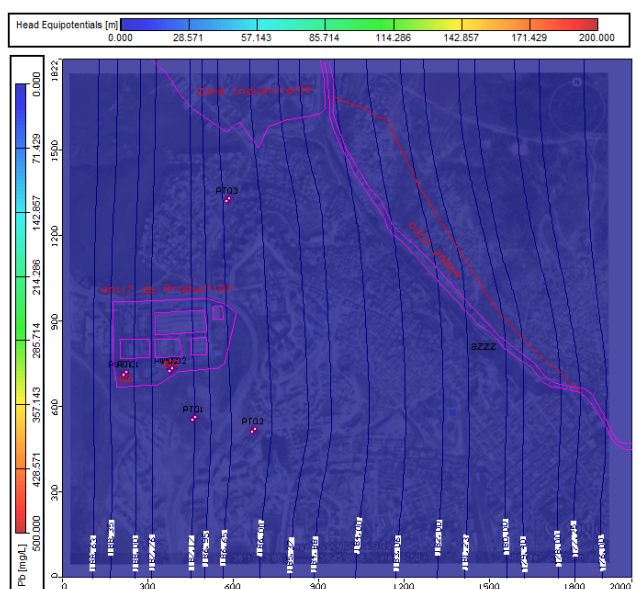
e) 3^e Niveau $T=100j$



f) 3^e Niveau $T=10000j$



g) 4^e Niveau $T=100j$



h) 4^e Niveau $T=10000j$

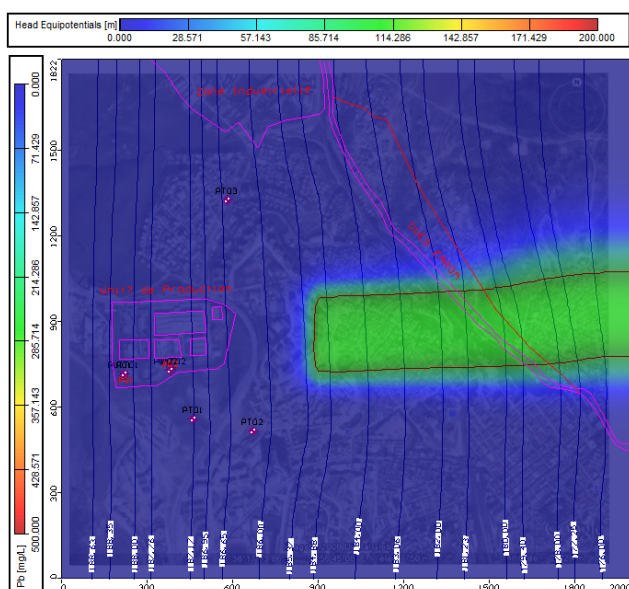
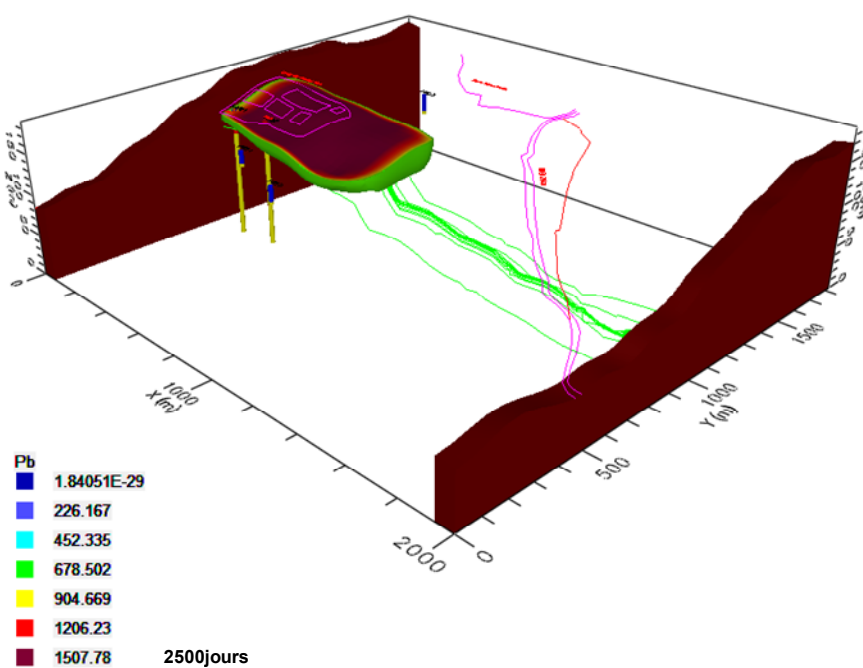
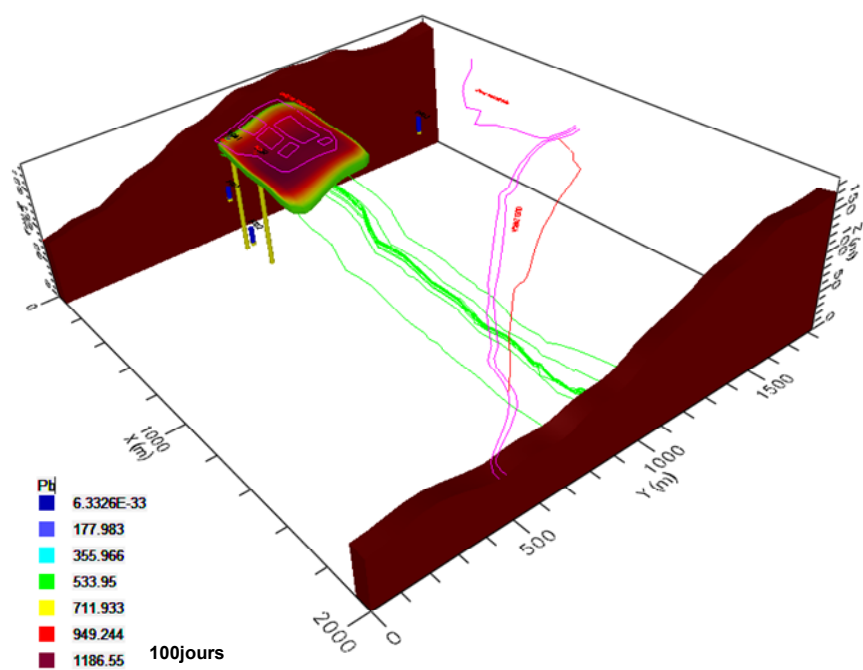


Fig. VIII.22—États de la pollution en fonction du temps et des niveaux (couches)



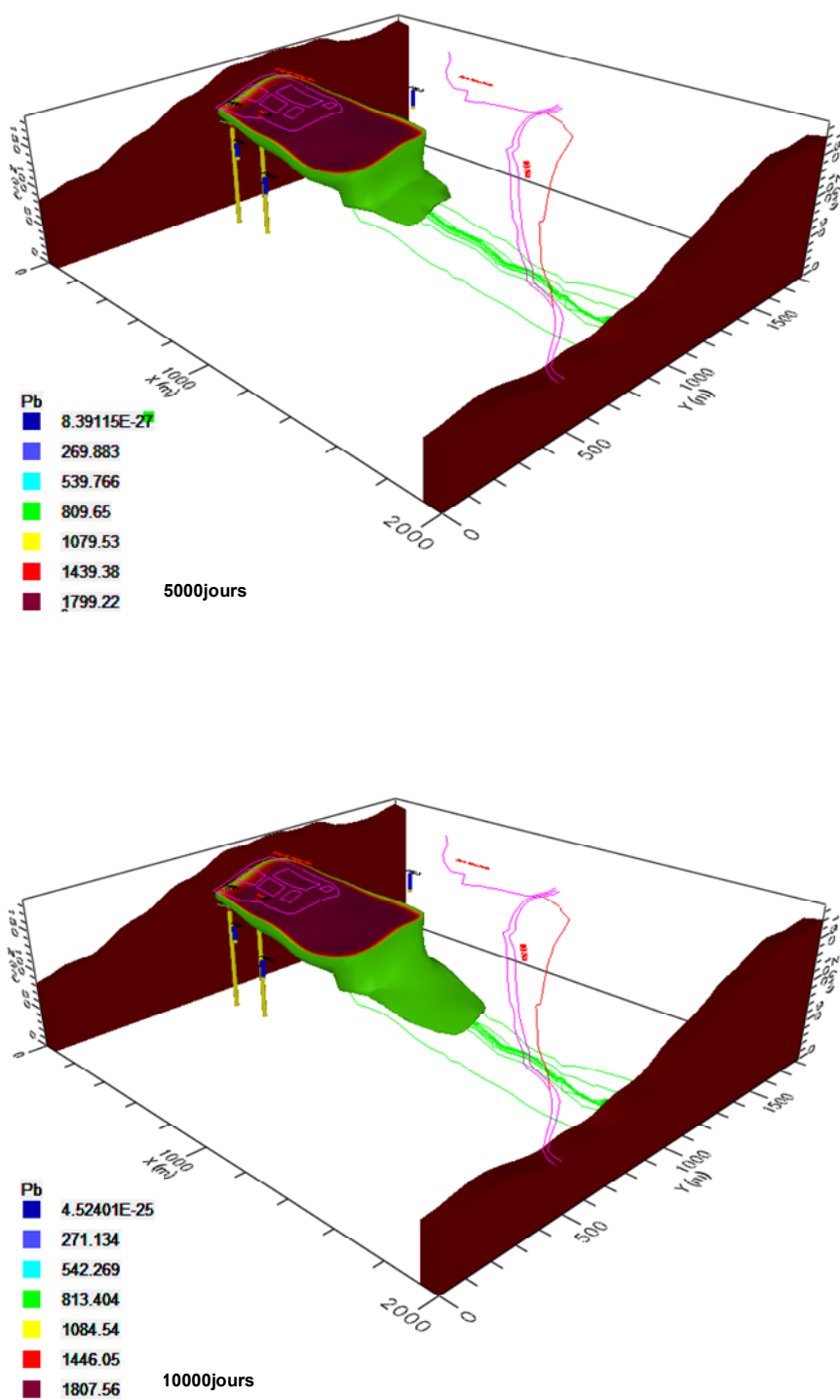
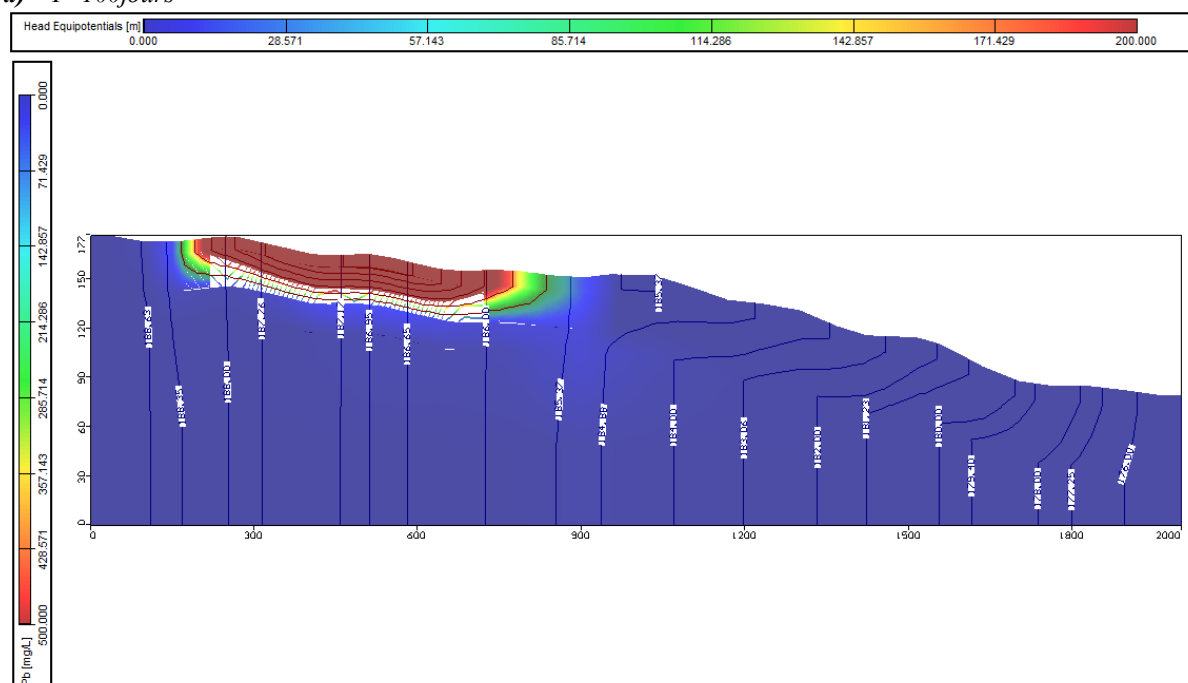


Fig. VIII.23—États de la pollution à travers le temps et l'espace.

a) $T=100\text{jours}$



b) $T=10000\text{jours}$

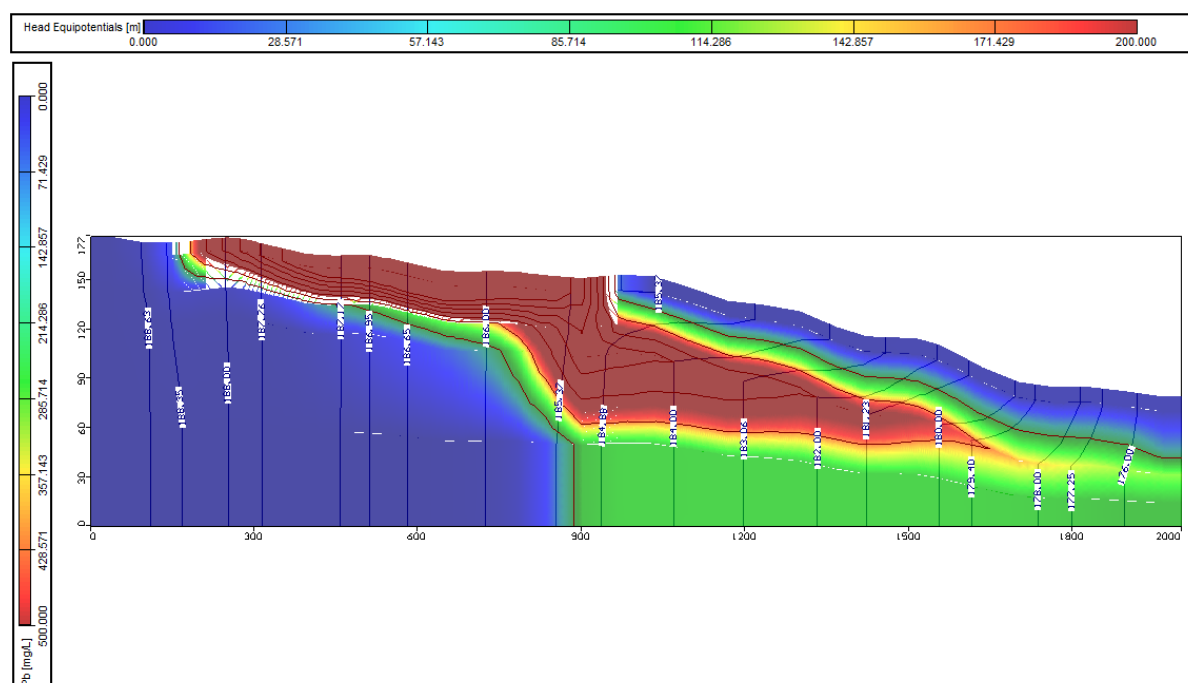


Fig. VIII.24—États de la pollution (a) au début et (b) à la fin de la simulation, selon le profil longitudinal passant par l'usine.

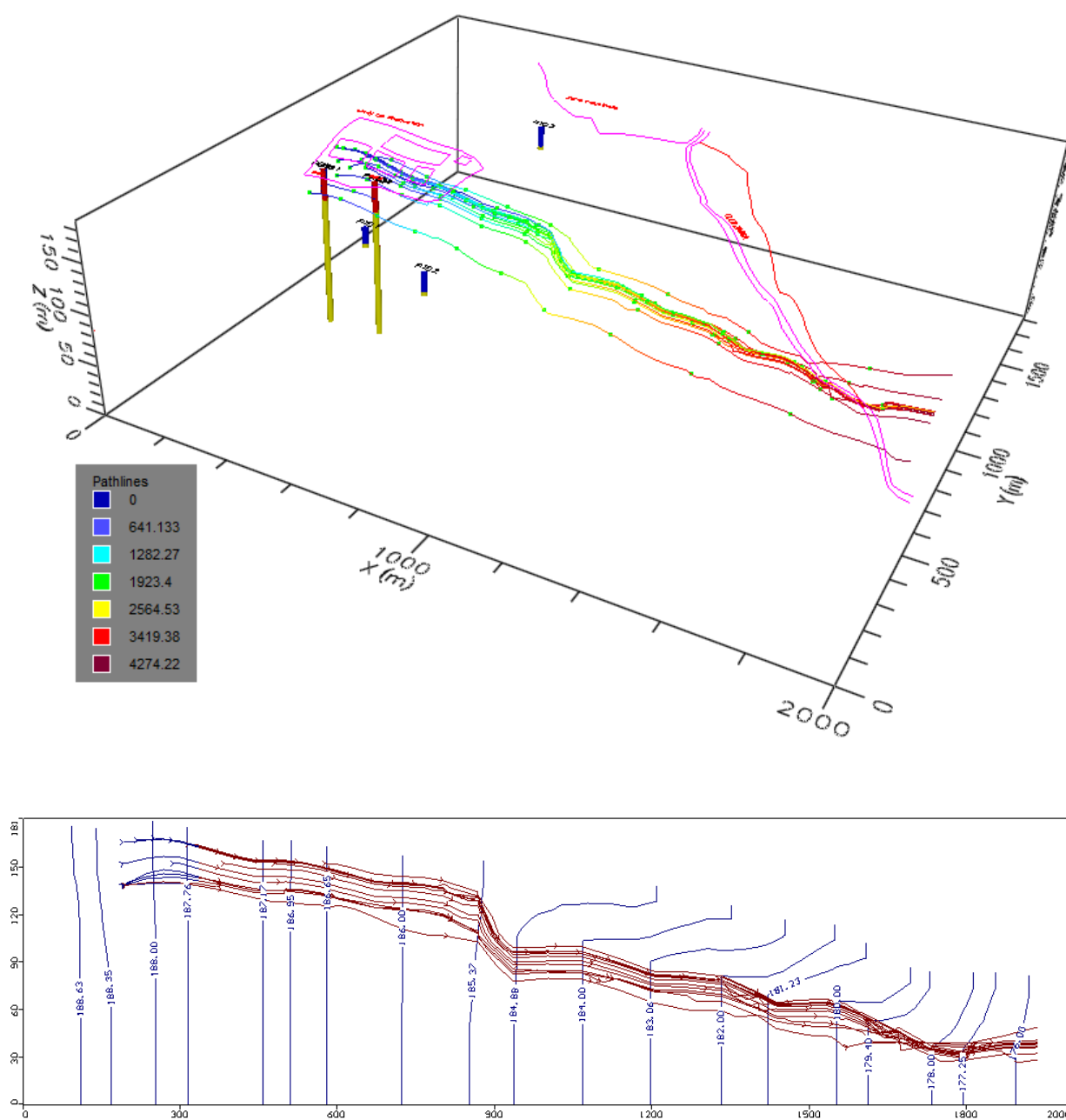


Fig. VIII.25–Trajectoires des particules polluantes (Pathlines).

Discutions

Nous pouvons remarquée que le transport du contaminant est principalement convectif tout le long de la durée de la simulation, et convective-dispersive au niveau de la surface et à la fin de la simulation (Figure VIII.23 *a, b*). La forme particulière du panache de la pollution (Figures VIII.23, VIII.24) montre que l'immigration se déroule selon un chemin préférentiel (trajectoires des particules) dus principalement à l'hétérogénéité du milieu (variation de la perméabilité), nous remarquons ainsi un plongement des particules vers le fond au droit de la zone de forte imperméabilité (voir Figure VIII.18). De la Figure VIII.24 nous remarquons que la pollution se concentre davantage dans les couches superficielles que dans la profondeur, cette constatation se trouve confirmée par les résultats d'analyses des métaux lourds effectuées sur les prélèvements de sol, où nous observons que les concentrations les plus significatives se trouvent au niveau des prélèvements proches de la surface (voir Tableau VII.1 et Tableau VI.2).

Comme résultat final à cette simulation, nous constatons que dès la quatorzième année après le début de l'injection (début de la production), la nappe phréatique profonde se trouve largement contaminée par le plomb émis par l'usine, cette nappe est utilisée comme source d'alimentation en eau par de nombreuses habitations et surtout en été. Ce constat peut être appliqué aux autres paramètres (le Cadmium, le Chrome, par exemple).

Conclusion générale et perspective

Conclusion générale

Dans la théorie classique de l'infiltration, les écoulements sont supposés verticaux dans la ZNS et horizontaux dans la nappe d'eau (Stamm et *al*, 2002). Or de nombreux auteurs (Vauclin et *al*, 1979 ; Clement et *al*, 1996 ; Romano et *al*, 1999 ; Kao et *al*, 2001 ; Silliman et *al*, 2002) soulignent l'existence d'une part significative de l'infiltration qui s'écoule horizontalement dans la ZNS des systèmes drainants. Dès lors, comprendre l'influence du fonctionnement hydrodynamique de la zone non saturée est capital afin d'étudier le lessivage de solutés. Quelle est la part d'écoulement horizontal dans la ZNS ? Dans quelle mesure l'hétérogénéité du milieu (perméabilité, teneur en eau) affecte-t-elle l'écoulement dans la ZNS ?

Pour cela, notre travail s'est appuyé sur deux approches : une approche théorique et numérique, ainsi qu'une approche expérimentale. Dans les deux premières, il s'agissait de développer des outils permettant de prendre en compte la complexité de mécanisme du transfert de masse dans un milieu poreux. Dans un premier temps, nous avons étudié les différents concepts théoriques qui entrent dans l'élaboration du modèle. Nous avons choisi d'utiliser l'équation de la convection-dispersion-réaction couplée d'une part à l'équation de Richard afin de décrire la variation de la concentration en fonction de la variation de la teneur en eau (la non saturation) et d'autre part à la cinétique de la réaction chimique (la réactivité du milieu).

Dans notre cas, cette équation doit être résolue numériquement. A cet effet, on a étudié et analysé un schéma combiné entre une méthode éléments finis mixtes et une méthode volumes finis, pour un système couplé entre une équation elliptique et une équation de convection-diffusion avec prise en compte de l'interaction entre fluide et solide. Nous avons ainsi utilisé : (1) une méthode éléments finis mixte RT-P0 pour l'équation d'écoulement, (2) un schéma volume fini de bas degré de type Godunov pour l'opérateur de convection, et (3) une méthode éléments finis lagrangien P1 pour les termes de diffusion. L'intérêt de ces méthodes découle de leur compacité en termes de gabarit numérique, leur efficacité sur maillages non structurés multidimensionnels et leur efficacité dans un calcul numérique robuste, stable et convergent. Cependant, la discrétisation des termes de second ordre, notamment pour des problèmes anisotropes, est problématique dans le sens de l'efficacité. Le stencil de paramètre doit être élargi cela implique généralement des contraintes sur le maillage.

Dans la deuxième partie, des tests par simulations numérique réalisés sur un exemple pratique inspiré par le problème de la contamination du sol par le carburant des avions (Waterloo aéroport, USA), ces tests ont prouvés la capacité du schéma (MHFE-FV) à décrire l'écoulement et la migration des particules polluantes à travers les deux configurations du sous sol (Zone Non Saturé et Saturée).

Nous avons montré que la pénétration et l'écoulement du flux se fait principalement selon une trajectoire inclinée. Où l'apparition de contaminant se fait dès les premiers jours de l'injection, confirment ainsi le concept de transfert préférentiel dans le milieu poreux pour la description du phénomène de transport.

Nous avons ensuite utilisé le logiciel Visual MODFLOW premium 2009 pour une simulation à grande échelle de la contamination de la nappe d'eau (zone saturé), en utilisant comme valeurs initiales de la contamination, celle obtenue par le code FreeFem++ (qui utilise notre modèle à schéma combiné) dans la partie non saturée du terrain.

C'est ainsi que nous avons mis évidence l'impact très nocif de l'usine sur l'environnement, où nous avons montré que à partir de la quinzième année (15ans) d'exploitation de cette usine, la nappe d'eau se trouve très contaminée, ces prédictions ont été confirmées par les analyses de toxicité effectuées au centre national de toxicologie, où des concentrations très importantes de métaux lourds nocifs à la santé publique ont été trouvés dans les échantillons de sols et d'eau.

Perspective

Enfin nous proposons comme extasions future à ce travail, d'introduire l'effet de la température dans l'équation gouvernante de l'évolution de la contamination dans les sols ; de prendre en compte l'anisotropie du milieu ; d'élargir l'interaction chimique entre la phase liquide/solide à la phase gazeuse ; d'utiliser le concept de la double porosité dans lequel la phase fluide est divisée en régions mobiles et immobiles. Nous pouvons encore prendre en compte le changement de l'espace poral sous l'effet la consolidation.

Annexes

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE

CENTRE HOSPITALIER UNIVERSITAIRE D'ANNABA
HOPITAL IBN SINA
LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Médecin Chef : Dr DJAFER

e-mail : chu-annaba-tox@yahoo.fr

Tél : 038 86 31 76

N° : 03/Tox/2008

Demandeur : Gheris Abderahim

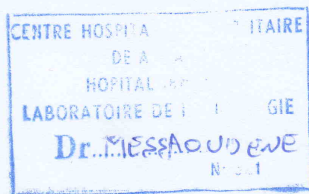
Nature du prélèvement : Eau

Paramètres demandée : Nitrite, Ammonium, Sulfate, Chlorure

Résultat d'analyse

Réf	Date de prélèvement	Date de réception	Résultat			
			NITRITE (mg/l)	AMMONIUM (mg/l)	SULFATE (mg/l)	CHLORURE (mg/l)
E1(07)	15/01/07	16/01/07	1.2	1	0.5	0.01
E3(07)	15/02/07	17/02/07	0.8	0.91	0.45	0.1
E5(07)	15/03/07	17/03/07	0.98	0.89	0.4	0.08
E7(07)	15/04/07	16/04/07	0.4	0.15	0.225	0.015
E9(07)	15/05/07	16/05/07	0.3	0.2	0.2	0.017
E11(07)	15/06/07	16/06/07	1.1	1	0.4	0.11
E13(07)	15/07/07	16/07/07	1	0.8	0	0.115
E15(07)	15/08/07	16/08/07	1	0.78	0.05	0.116
E17(07)	15/09/07	16/09/07	0.9	0.4	0.06	0.118
E19(07)	15/10/07	16/10/07	0.4	0.3	0.06	0.119
E21(07)	15/11/07	17/11/07	0.1	0.1	0.07	0.12
E23(07)	15/12/07	16/12/07	0.05	0	0.1	0.09

Annaba le : 06/01/2008



Responsable analyse eau

Dr. Messaoudene. AB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE

CENTRE HOSPITALIER UNIVERSITAIRE D'ANNABA
HOPITAL IBN SINA
LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Médecin Chef : Dr DJAFER

e-mail : chu-annaba-tox@yahoo.fr

Tél : 038 86 31 76

N° : 04/Tox/2008

Demandeur : Gheris Abderahim

Nature du prélèvement : Eau

Paramètres demandée : Nitrite, Ammonium, Sulfate, Chlorure

Résultat d'analyse

Réf	Date de prélèvement	Date de réception	Résultat			
			NITRITE (mg/l)	AMMONIUM (mg/l)	SULFATE (mg/l)	CHLORURE (mg/l)
E2(07)	15/01/07	16/01/07	1.03	0.8	0.8	0.05
E4(07)	15/02/07	17/02/07	0.9	1	0.5	0.15
E6(07)	15/03/07	17/03/07	0.57	0.9	0.2	0.05
E8(07)	15/04/07	16/04/07	0.34	0.5	0.1	0.01
E10(07)	15/05/07	16/05/07	0.5	0.5	0.3	0.015
E12(07)	15/06/07	16/06/07	0.6	0.8	0.5	0.15
E14(07)	15/07/07	16/07/07	0.6	0.8	0.2	0.11
E16(07)	15/08/07	16/08/07	0.8	0.6	0.1	0.11
E18(07)	15/09/07	16/09/07	1	0.5	0.1	0.12
E20(07)	15/10/07	16/10/07	0.5	0.4	0.05	0.12
E22(07)	15/11/07	17/11/07	0.3	0	0.05	0.12
E24(07)	15/12/07	16/12/07	0	0	0.1	0.05

Annaba le : 06/01/2008



Responsable analyse eau

Dr. Messaouden. AB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE

CENTRE HOSPITALIER UNIVERSITAIRE D'ANNABA
HOPITAL IBN SINA
LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Médecin Chef : Dr DJAFER

e-mail : chu-annaba-tox@yahoo.fr

Tél : 038 86 31 76

N° : 01/Tox/2009

Demandeur : Gheris Abderahim

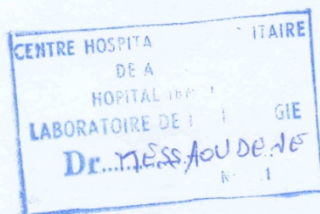
Nature du prélèvement : Eau

Paramètres demandée : Nitrite, Ammonium, Sulfate, Chlorure

Résultat d'analyse

Réf	Date de prélèvement	Date de réception	Résultat			
			NITRITE (mg/l)	AMMONIUM (mg/l)	SULFATE (mg/l)	CHLORURE (mg/l)
E1(08)	15/01/08	16/01/08	1	0.8	0.8	0.1
E3(08)	15/02/08	16/01/08	1	1.1	0.6	0.05
E5(08)	15/03/08	16/01/08	1.2	0.9	0.45	0.1
E7(08)	15/04/08	16/01/08	0.6	0	0.32	0
E9(08)	15/05/08	17/01/08	0.25	0.1	0.29	0
E11(08)	15/06/08	16/01/08	1.5	0.89	0.35	0.2
E13(08)	15/07/08	16/01/08	0.8	0.7	0.2	0.2
E15(08)	15/08/08	16/01/08	0.8	0.6	0.1	0.12
E17(08)	15/09/08	16/01/08	0.5	0.7	0.03	0.1
E19(08)	15/10/08	18/01/08	0.6	0.2	0	0.1
E21(08)	15/11/08	16/01/08	0	0	0.1	0
E23(08)	15/12/08	16/01/08	1	0.8	0.8	0.1

Annaba le : 11/01/2009



Responsable analyse eau

Dr. Messaouden. AB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE

CENTRE HOSPITALIER UNIVERSITAIRE D'ANNABA
HOPITAL IBN SINA
LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Médecin Chef : Dr DJAFER

e-mail : chu-annaba-tox@yahoo.fr

Tél : 038 86 31 76

N° : 02/Tox/2009

Demandeur : Gheris Abderahim

Nature du prélèvement : Eau

Paramètres demandée : Nitrite, Ammonium, Sulfate, Chlorure

Résultat d'analyse

Réf	Date de prélèvement	Date de réception	Résultat			
			NITRITE (mg/l)	AMMONIUM (mg/l)	SULFATE (mg/l)	CHLORURE (mg/l)
E2(08)	15/01/08	16/01/08	1.3	1	0.6	0.1
E4(08)	15/02/08	16/01/08	1.3	0.9	0.6	0.05
E6(08)	15/03/08	16/01/08	1.3	0.9	0.5	0.1
E8(08)	15/04/08	16/01/08	0.8	0	0.4	0
E10(08)	15/05/08	17/01/08	0.4	0.2	0.3	0
E12(08)	15/06/08	16/01/08	1.4	0.7	0.4	0.22
E14(08)	15/07/08	16/01/08	1	0.7	0.3	0.2
E16(08)	15/08/08	16/01/08	1	0.8	0	0.2
E18(08)	15/09/08	16/01/08	0.7	0.7	0	0.1
E20(08)	15/10/08	18/01/08	0.6	0.2	0	0.1
E22(08)	15/11/08	16/01/08	0	0	0.2	0
E24(08)	15/12/08	16/01/08	0	0	0.1	0.05

Annaba le : 11/01/2009



Responsable analyse eau

Dr. Messaouden. AB

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE*

CENTRE NATIONAL
DE TOXICOLOGIE

**Route Petit Staoueli
NIPA-Dely Brahim-Alger-
Tel :021 36 04 80
Fax :021 36 04 76 /36 04 73
N° 357 /DG/CNT/2008**

Dely Brahim, le 21/12/2008

BULLETIN D'ANALYSES

DEMANDEUR : Dr DJEBBAR Yassine

Directeur du Laboratoire de Recherche, Gestion, Maintenance et
Réhabilitation des Infrastructures urbaines-Département de Génie
Civil-Centre Universitaire de Souk Ahras

DATE DE RECEPTION : 27/07/2008

NUMERO D'ORDRE : 769-770-771-772-773-774-775-776-778-779-780-781

NATURE DE L'ECHANTILLON : Minéralisats de sédiments

ORIGINE : 769: 1 A

770 : 9A

771 : 3A

772 : 7A

773 : 4A

774 : Blanc A

775 : Blanc B

776 : 10 B

777 : 6 B

778 : 8 B

779 : 6 B'

780 : 5 B

781 : 2 A

PARAMETRE DEMANDES : Plomb-Cadmium-Chrome

Paramètre	Méthode utilisée
Plomb	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800
Cadmium	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800
Chrome	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800

RESULTATS :

Paramètre N° d'ordre	Plomb (µg/l)	Cadmium (µg/l)	Chrome (µg/l)
769	428,5	7,88	412,1
770	292,6	6,516	135,3
771	435,9	7,556	580
772	397,2	3,86	626,2
773	446,7	10,264	152,2
774	0,112	0,198	114,6
775	2,62	0,212	363
776	13,08	2,217	444,9
777	<0,1	0,153	89,7
778	232,8	4,048	590,8
779	107,3	5,638	9
780	13,78	4,747	40,11
781	89,26	39,52	56,52

LA DIRECTRICE GENERALE**Pr. B. ALAMIR**


 المركز الوطني للعلم
 المدير العام
 الأستاذة: ب. الأمير

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE LA SANTE, DE LA POPULATION ET DE LA REFORME HOSPITALIERE*

CENTRE NATIONAL
DE TOXICOLOGIE

Route Petit Staoueli
NIPA-Dely Brahim-Alger-
Tel : 021 36 04 80
Fax : 021 36 04 76 /36 04 73
N° 358 /DG/CNT/2008

Dely Brahim, le 21/12/2008

BULLETIN D'ANALYSES

DEMANDEUR : Dr DJEBBAR Yassine

Directeur du Laboratoire de Recherche, Gestion, Maintenance et
Réhabilitation des Infrastructures urbaines-Département de Génie
Civil-Centre Universitaire de Souk Ahras

DATE DE RECEPTION : 15/12/2008

NUMERO D'ORDRE : 1504-1524

NATURE DE L'ECHANTILLON : Minéralisats de sédiments

ORIGINE :	1504: Cd 1	1511: Pb 1	1518: Cr 1
	1505: Cd 2	1512: Pb 2	1519: Cr 2
	1506: Cd 3	1513: Pb 3	1520: Cr 3
	1507: Cd 4	1514: Pb 4	1521: Cr 4
	1508: Cd 5	1515: Pb 5	1522: Cr 5
	1509: Cd 6	1516: Pb 6	1523: Cr 6
	1510: Cd 7	1517: Pb 7	1524: Cr 7

PARAMETRE DEMANDES : Plomb-Cadmium-Chrome

Paramètre	Méthode utilisée
Plomb	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800
Cadmium	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800
Chrome	Méthode par SAA électrothermique correction par effet Zeeman. Perkin Elmer AA800

RESULTATS :

Paramètre N° d'ordre	Cadmium (µg/l)	Plomb (µg/l)	Chrome (µg/l)
1504, 1511, 1518	2000/ 2800/ 2880	6800/ 9120/ 8360	1600/ 1200/ 800
1505, 1512, 1519	8600/ 6000/ 8000	12000/ 11440/ 13600	4800/ 4000/ 3840
1506, 1513, 1520	14320/ 13440/ 12320	19200/ 19800/ 18240	7200/ 8000/ 8800
1507, 1514, 1521	16000/ 16680/ 15200	22600/ 23360/ 21520	10400/ 10000/ 8800
1508, 1515, 1522	17400/ 16320/ 18760	24120/ 24280/ 24920	12800/ 12800/ 11760
1509, 1516, 1523	18920/ 20240/ 20480	25440/ 24800/ 23520	15040/ 13120/ 13800
1510, 1517, 1524	19600/ 22000/ 20000	24000/ 25600/ 25280	14200/ 15280/ 14480

LA DIRECTRICE GENERALE**Pr. B. ALAMIR**



المركز الوطني للعلم المصنوع
المدير العام
الأستاذة: ب. الأملير

1. Introduction.

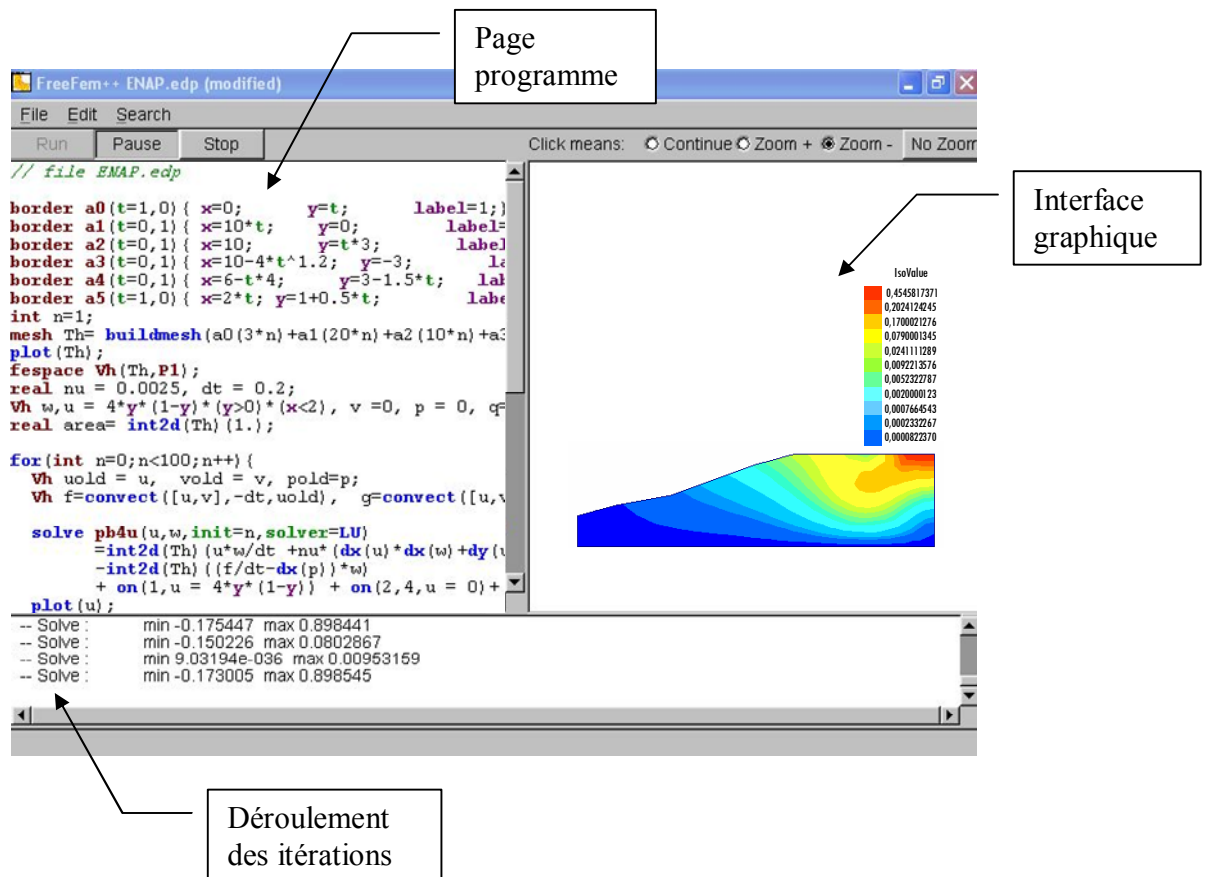
Le code de calcul FreeFem++ est un "freeware" développée au Laboratoire Jacques-Louis Lions et l'Université Pierre et Marie Curie, portée sous Windows, Unix et MacOS il est dédié à la résolution d'équations aux dérivées partielles par les méthodes des éléments finis, volumes finis. Une équation aux dérivées partielles est une relation entre une fonction de plusieurs variables et son (partiel) dérivés. Beaucoup de problèmes en physique, l'ingénierie, les mathématiques et même les banques sont modélisés par une ou plusieurs équations aux dérivées partielles. FreeFem++ est un logiciel pour résoudre ces équations numériquement. S'appuyant sur la méthode des éléments finis, ce n'est pas un paquet, cela est un produit intégré avec son propre langage de haut niveau. Ce logiciel fonctionne sur tous les OS UNIX (avec g++ 2.95.2 ou plus récent, et X11R6), sur Window95, 98, 2000, NT, XP et MacOSX. En outre FreeFem++ est très adaptatif. De nombreux phénomènes impliquent plusieurs systèmes couplés, telle que l'interaction fluide-structure, les forces de Lorenz dans la fonte d'aluminium et les interactions océan-atmosphère pour la météorologie, exigent des approximations par éléments finis à différents degrés, et éventuellement sur des maillages différents.

2. Les caractéristiques de FreeFem ++:

- La description du problème (d'une valeur réelle ou complexe) par leurs formulations variationnelles, avec accès à des vecteurs et des matrices internes si nécessaire.
- Multi-variables, multi-équations, bi-dimensionnelle (ou 3D axisymétrique), statiques ou dépendant du temps, système linéaires ou non linéaires couplés, mais l'utilisateur est tenu de décrire les procédures itérative qui réduisent le problème à un ensemble de problèmes linéaires (la linéarisation).
- Entrée géométriques facile par la description analytique des frontières par des morceaux, mais ce logiciel n'est pas un système de CAO par exemple quand deux limites se recoupent, l'utilisateur doit préciser les points d'intersection.
- Générateur automatique de maille, sur la base de l'algorithme de Delaunay-Voronoi.
- Maillages éléments finis multiples dans une application avec une interpolation automatique des données sur des maillages différents et éventuellement le stockage des matrices d'interpolation.

Le langage de freefem++ permet en outre :

- de spécifier rapidement des EDP (2d, 3d),
- de manipuler plusieurs maillages (2d, 3d),
- d'écrire des scripts à la C++ pour définir des algorithmes numériques pour des problèmes: non-linéaires, instationnaires, couplés...



1. Présentation du logiciel :

Visual MODFLOW est le plus facile et complet outil de simulation, utilisé pour la modélisation en trois dimensions des écoulements des eaux souterraines et du transport de contaminants. Il intègre différents modules telle que MODFLOW, MODFLOWSURFACT, MODPATH, ZoneBudget, MT3Dxx/RT3D, MgO et WinPEST avec la disposition d'un puissant interface graphique.

La structure du menu logique est facile à utiliser les outils graphiques permettent de:

- Faciliter le dimensionnement du domaine et du modèle sélectionner
- Assigner facilement des propriétés du modèle et des conditions aux limites
- Exécuter les simulations du modèle
- Calibrer le modèle en utilisant des techniques manuelles ou automatisées
- D'optimiser les taux de pompage et des contaminations
- Visualiser les résultats en mode 2D ou 3D

Les paramètres d'entrée du modèle et les résultats peuvent être visualisés en 2D (coupe transversale et plan view) et 3D à tout moment durant le développement du modèle, ou l'affichage des résultats.

2. Introduction des données :

La différente phase d'introduction des données passe par les points suivants :

- Module I – Création et définitions du modèle d'écoulement
- Module II - Créations du modèle de transport des contaminants
- Module III - Running Visual MODFLOW
- Module IV – Visualisation de l'Output

Référence bibliographique

Références Bibliographique

- Amirat, Y, Bates. B and Ziani. A. 2004.** *Convergence of a mixed finite element-finite volume scheme for a parabolic-hyperbolic system modeling a compressible miscible flow in porous media.* To appear in Numer. Math.
- Abbasi, F., Simunek, J., Feyen, J., van Genuchten, M.T. et Shouse, P.J. 2003.** *Simultaneous inverse estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient field experiments: Homogeneous soil.* Transactions of the Asae, 46(4): 1085-1095.
- Afif. M and Amaziane. B. 2003.** *Numerical simulation of tow-phase flow through heterogeneous porous media.* Numerical Algorithms, 34: 117-125.
- Adhikari, T., and M. V. Singh. 2003.** *Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India.* Geoderma 114:81-92.
- Afif. M and Amaziane. B. 2002.** *Convergence of finite volume schemes for a degenerate convection-diffusion equation arising in flow in porous media.* Comput. Methods Appl. Mech. Engrg., 191: 5265-5286.
- Assouline, S., Tessier, D. et Bruand, A. 1998.** *A conceptual model of the soil water retention curve.* Water Resources Research, 34(2): 223-231.
- Axe, L., Anderson, P.R., 1997.** *Experimental and theoretical diffusivities of Cd and Sr in hydrous ferric oxide.* J. Colloid Interf. Sci. 185, 436-448.
- Amacher, M.C., Kotuby-Amacher, J., Selim, H.M., Iskandar, I.K. 1986.** *Retention and release of metals by soils – evaluation of several models.* Geoderma 38, 131-154.
- Arbogast. T, Kennan. PT. 1984.** *Mixed finite element methods as finite difference methods for solving elliptic equations on triangular elements.* Technical report, Department of Computational and Applied Mathematics, Rice University.
- Aston, S.R., Duursma, E.K. 1973.** *Concentration effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru sorption by marine sediments with geochemical implications.* J. Sea Res. 6, 225.
- Burkle. D and Ohlberger. M. 2002.** *Adaptive finite volume methods for displacement problems in porous media.* Comput. Vis. Sci. 5, No.2. 95-106.
- Brusseau, M.L. 1998.** *Non-ideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 3. Model testing and data analysis using calibration versus prediction.* J. Hydrol. 209, 147-165.
- Burns, E. 1996.** *Results of 2-dimensional sandbox experiments: Longitudinal dispersivity determination and seawater intrusion of coastal aquifers.* PhD, Univ. of Nev., Reno.
- Brusseau, M. L. 1994.** *Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media.* Reviews of Geophysics 32:285-313.
- Bartlett. RJ, James. BR. 1993.** *La chimie redox des sols.* Adv. Agron. 50, 151-208.
- Brezzi. F and Fortin. M. 1991.** *Mixed and Hybrid Finite Element Methods.* Springer Verlag. New York.

- Ball, W. P., and P. V. Roberts. 1991.** *Long-Term Sorption of Halogenated Organic-Chemicals By Aquifer Material .I. Equilibrium.* Environmental Science & Technology 25:1223-1237.
- Barrow, N.J., Bowden, J.W. 1987.** *A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface.* J. Colloid Interf. Sci. 119, 236–250.
- Bakr, A. A., L. W. Gelhar, A. L. Gutjahr, and J. R. Macmillan. 1978.** *Stochastic Analysis of Spatial Variability in Subsurface Flows .I. Comparison of One-Dimensional and 3-Dimensional Flows.* Water Resources Research 14:263-271.
- Bear, J. 1972.** *Dynamics of fluids in porous media.* American Elsevier, New-York.
- Brooks, R.H. et Corey, A.T. 1964.** *Hydraulic properties of porous media,* Hydrology Paper 3, Colorado State Univ., Fort Collins, CO.
- Chernogorova, T, Ewing, R, Iliev, V and Lazarov, R. 2002.** *Convergence of a finite volume scheme for a diffusion convection problem.* In F. Benkhaldoun and R. Vilsmeie, editions, Finite Volumes for Complex Applications III-Problems and Perspectives, pages 301-308, Hermès, Paris.
- Chou. SH and Li. Q. 2000.** *Error estimates in l^2 , h^1 and l^∞ in covolume methods for elliptic and parabolic problems: unified approach.* Math. Comput., 69(229): 103-120.
- Chen. Z, and Ewing. RE., 1999.** *From single-phase to compositional flow : Applicability of mixed finite elements.* Transport in Porous Media, 57 (2) :225-242.
- Coudier. Y, Gallouet. T and Herbin. R., 1998.** *Discrete sobolev inequalities and l^p error estimates for finite volume solutions of convection diffusion equations.* Preprint of LATEP, University of Marseille 1.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1997.** *The temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments.* Environ. Sci. Technol. 31, 454–460.
- Charlet, L., Manceau, A., 1994.** *Evidence for the neoformation of clays upon sorption of Co(II) and Ni(II) on silicates.* Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2577–2582.
- Cai. Z, Mandel. J and McCormick,. 1991.** *The finite volume element method for diffusion en general triangulations.* SIAM J. Numer. Anal., 28(2): 392-403.
- Chavent. G and Roberts. JE., 1991.** *A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite elements and standard finite difference approximations for the determination of velocities in water flow problems.* Elsevier Applied Science, 14(6).
- Cai. Z and McCormick. S., 1990.** *On the accuracy of the finite volume element method for diffusion equations on composite grids.* SIAM J. Numer. Anal., 27(3): 636-656.
- Campbell, G.S., 1974.** *A simple method for determining unsaturated conductivity moisture retention data.* Soil Science, 117(6): 311-314.
- de Vos, J.A., Hesterberg, D. et Raats, P.A.C., 2000.** *Nitrate leaching in a tile-drained silt loam soil.* Soil Science Society of America Journal, 64(2): 517-527.
- de Marsily, G. 1994.** *Hydrogéologie. Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants.* Ecole des Mines de Paris, Paris.
- Dagan, G. 1989.** *Flow and Transport in Porous Formations.* Springer Verlag.

- Douglas, J., Darlow, BL, Wheeler. MF, and Kendall. RP. 1984.** *Self-adaptive finite element and finite difference methods for one-dimensional tow-phase immiscible flow.* Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 47:119-130.
- Douglas, J, Ewing. RE, and Wheeler. MF. 1983.** *A time-discretization procedure for a mixed finite element approximation of misicible displacement in porous media.* RAIRO Anal. Numer., 17: 249-265.
- Darcy, H. 1856.** *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon.* Dalmont, Paris.
- Eymard. R, Hilhorst. D and Vohralik. M., 2004.** *A combined finite volume-nonconforming/mixed-hybrid finite element scheme for degenerate parabolic problems.* Preprint.
- Eymard. R, Gallouet. T and Herbin. R., 2000.** *The finite Volume Method, volume 7.* Handbook of numerical analysis edition.
- Ford, R.G., Scheinost, A.C., Sparks, D.L., 2002.** *Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces.* Adv. Agron. 75, 42–62.
- Fendorf. SE. 1995.** *Surface reactions of chromium in soils and waters.* Geoderma, 67(1-2), 55-71.
- Freeze, R. A. 1975.** *A stochastic conceptual analysis of one-dimensional groundwater in nonuniform homogeneous media.* Water Resources Research 11:725-741.
- Gheris. A, Meksaouine. M., 2011.** *The use of a mixed scheme: mixed hybrid finite elements method/finite volumes (MHFE/FV), for the modeling of contaminants transport in unsaturated porous mediums.* Arab J Geosci. Springer. 4: 669–680. DOI 10.1007/s12517-010-0245-8
- Gerke, H.H. et Kohne, M.J., 2004.** *Dual-permeability modeling of preferential bromide leaching from a tile-drained glacial till agricultural field.* Journal of Hydrology, 289(1-4): 239-257.
- Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U., 2004.** *Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and shortchain orgnaoclays.* Appl. Clay Sci. 24, 159–166.
- Gupte, S.M., Radcliffe, D.E., Franklin, D.H., West, L.T., Tollner, E.W. et Hendrix, P.F., 1996.** *Anion transport in a Piedmont ultisol .2. Local-scale parameters.* Soil Science Society of America Journal, 60(3): 762-770.
- Grossl, P.R., Sparks, D.L., Ainsworth, C.C., 1994.** *Rapid kinetics of Cu(II) adsorption/desorption on goethite.* Environ. Sci. Technol. 28, 1422–1429.
- Gaston, L. A., and M. A. Locke. 1994.** *Predicting alachlor mobility using batch sorption kinetic data.* Soil Science 158:345–354.
- Gelhar, L. W. 1986.** *Stochastic subsurface hydrology from theory to applications.* Water Resources Research 22:S135-S145.
- Gutjahr, A. L., L. W. Gelhar, A. A. Bakr, and J. R. Macmillan. 1978.** *Stochastic Analysis of Spatial Variability in Subsurface Flows .2. Evaluation and Application.* Water Resources Research 14:953-959.
- Godunov. S.K. 1976.** *Résolution Numérique des Problèmes Multidimensionnels de la Dynamique des Gaz.* Moscou, mir edition.
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974.** *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical.* J. Colloid Interf. Sci. 47, 755–765.

- Gardner, W.R., 1956.** *Calculation of capillarity conductivity from pressure plate outflow data.* Soil Science Society of America Proceedings, 20: 317-320.
- Hinz, C., 2001.** *Description of sorption data with isotherm equations.* Geoderma 99, 225–243.
- Hecht, F, Pironneau, O, Le Hyaric, A, Ohtsuka, K., 2002.** *FreeFem++ Version 2.11.* <http://www.freefem.org/ff++>
- Hebrard, L. 1998.** *Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé-Expériences et modélisation.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Hoteit, H, Erhel, J, Mosé, R, Philippe, B, and Ackerer, Ph.,** *Numerical reliability and time requirements for the mixed methods applied to flow problems in porous media.* In Sixth SIAM Conference on Mathematical and Computational Issues in the Geosciences, Boulder, USA.
- Hillel, D. 1974.** *L'Eau et le Sol.* Vander, Louvain, Belgique.
- Jankovic, I., A. Fiori, and G. Dagan. 2003.** *Effective Conductivity of an Isotropic Heterogeneous Medium of Lognormal Conductivity Distribution.* Multiscale Modeling and Simulation 1:40-56.
- Jaynes, D.B., Ahmed, S.I., Kung, K.-J.S. et Kanwar, R.S., 2001.** *Temporal Dynamics of Preferential Flow to a Subsurface Drain.* Soil Science Society of America Journal, 65(5): 1368-1376.
- James, R.O., Healy, T.W., 1972.** *Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. II. Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by adsorbed Co(II), La(III), and Th(IV) as model systems.* J. Colloid Interf. Sci. 40, 53–64.
- Kohler, A., Abbaspour, K.C., Fritsch, M., van Genuchten, M.T. et Schulin, R., 2001.** *Simulating unsaturated flow and transport in a macroporous soil to tile drains subject to an entrance head: model development and preliminary evaluation.* Journal of Hydrology, 254(1-4): 67-81.
- Koren, B and Vreugdenhil, CB., 2000.** *Numerical Methods for Advection-Diffusion Problems.* Volume 45. Notes numerical fluid mechanics edition.
- Khan, A.U.-H. et Jury, W.A., 1990.** *A laboratory study of the dispersion scale effect in column outflow experiments.* Journal of Contaminant Hydrology, 5: 119-131.
- Klute, A., 1986.** *Water retention : Laboratory methods, Methods of soil Analysis.* Klute (ed.), pp. 635-662.
- Limousin, G, Gaudet, J.P, Charlet, L, Szenknect, S, Barthés, V, Krimissa, M., 2007.** *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.* Applied Geochemistry 22, 249–275
- Limousin, G. 2006.** *Transferts de solutés réactifs dans la zone non-saturée des sols à différentes échelles d'observation.* Ph.D. thesis. Univ. Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Larsson, M.H., Jarvis, N.J., Torstensson, G. et Kasteel, R., 1999.** *Quantifying the impact of preferential flow on solute transport to tile drains in a sandy field soil.* Journal of Hydrology, 215(1-4): 116-134.
- Lazarov, RD, Pasciak, JE and Vassilevski, PS., 1995.** *Coupling mixed and finite volume discretizations of convection-diffusion-reaction equations on non-matching grids.* In R. Vilsmeier, F. Benkhaldoun, and D. Hanel, editors, FVCA II, pages 51-68, Paris, Hermes Science Publications.
- Landau, L. D., and E. M. Lifshitz. 1960.** *Electrodynamics of Continuous Media.* Pergamon Press, Oxford, UK.

- Langmuir, I., 1918.** *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum.* J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403.
- Marcotte, D. 2003.** <http://geo.polymtl.ca/~marcotte/glq3401geo.html>
- Mustapha. EO., 2005.** *Méthodes numérique pour la simulation des écoulements miscibles en milieu poreux hétérogènes.* Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences exactes et de leurs applications, Université de Pau et des Pays de L'Adour, Bordeaux.
- Michel. A. 2003.** *A finite volume scheme for tow-phase immiscible flow in porous media.* SIAM J. Numer. Anal. 41, No.4.1301-1317.
- Manceau, A., Schlegel, M., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F., 2000.** *Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite.* Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3643–3661.
- Manceau, A., Schlegel, M., Nagy, K.L., Charlet, L., 1999.** *Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} on quartz.* J. Colloid Interf. Sci. 220, 181–197.
- Mohanty, B.P., Bowman, R.S., Hendrickx, J.M.H., Simunek, J. et Van Genuchten, M.T., 1998.** *Preferential transport of nitrate to a tile drain in an intermittent-flood-irrigated field: Model development and experimental evaluation.* Water Resources Research, 34(5): 1061-1076.
- McLaren, R.G., Backes, C.A., Rate, A.W., Swift, R.S., 1998.** *Kinetics of cadmium and cobalt desorption from soil clay fractions.* Soil Sci. Soc. Am. J. 62, 332–337.
- Morton. KW. 1996.** *Numerical Solution of Convection-Diffusion Problems.* New York.
- Musy, A. et Soutter, M., 1991.** *Physique du sol.* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 335 pp.
- Mualem, Y., 1976.** *A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media.* Water Resourcures Research, 12: 513-522.
- Meissner. U., 1973.** *A mixed finite element model for use in potential flow problems.* Int. J. Numer. Methods Eng., 6:467-473.
- Matheron, G. 1967.** *Eléments Pour une Théorie des milieux Poreux.* Masson, Paris.
- Nützmann, G., Maciejewski, S. et Joswig, K., 2002.** *Estimation on water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media : experiments and modelling analysis.* Advances in Water Resources, 25: 565-576.
- Nedelec. J., 1986.** *Mixed finite element in $\mathbb{R}^3$.* Numer. Math., 50: 57-82.
- Nyffeler, U.P., Li, H.Y., Santschi, P.H., 1984.** *A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems.* Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1513–1522.
- Nedelec. J., 1980.** *A new family for mixed finite element in $\mathbb{R}^3$.* Numer. Math., 35: 315-341.
- Ohnuki, T. 1994.** *Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components.* Radiochimica Acta, 64, 237-245.
- Pang, L.P. et Hunt, B., 2001.** *Solutions and verification of a scale-dependent dispersion model.* Journal of Contaminant Hydrology, 53(1-2): 21-39.

- Promeyrat, S., 2001.** *Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique autoroutière Caractéristique des flux de déposition et de la contamination métallique de l'environnement de proximité.* Thésée de doctorat. Université de Metz.
- Pang, L., Close, M.E., Watt, J.P.C. et Vincent, K.W., 2000.** *Simulation of picloram, atrazine, and simazine leaching through two New Zealand soils and into groundwater using HYDRUS-2D.* Journal of Contaminant Hydrology, 44(1): 19-46.
- Pignatello, J.J., 2000.** *The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media.* Adv. Agron. 69, 1–73.
- Porro, I., Wierenga, P.J. et Hills, R.G., 1993.** *Solute Transport Through Large Uniform and Layered Soil Columns.* Water Resources Research, 29(4): 1321-1330.
- Pickens, J. F., and G. E. Grisak. 1981.** *Scale-Dependent Dispersion in a Stratified Granular Aquifer.* Water Resources Research 17:1191-1211.
- Perkins, T. K., and O. C. Johnson. 1963.** *A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media.* Society of Petroleum Engineers Journal 3:70-84.
- Roberts. JE and Thomas. JM., 2000.** *Mixed and hybrid Methods. Volume 2.* in Handbook of Numerical Analysis. North Holland. Amesterdam.
- Renard, P., and G. d. Marsily. 1997.** *Calculating equivalent permeability: a review.* Advances in Water Resources 20:253-278.
- Radcliffe, D.E., Tillotson, P.M., Hendrix, P.F., West, L.T., Box, J.E. et Tollner, E.W., 1996.** *Anion transport in a piedmont ultisol .1. Field-scale parameters.* Soil Science Society of America Journal, 60(3): 755-761.
- Roth, K. et Hammel, K., 1996.** *Transport of conservative chemical through an unsaturated two-dimensional Miller-similar medium with steady state flow.* Water Resources Research, 32(6): 1653-1663.
- Rice, R.C., Bowman, R.S. et Jaynes, D.B., 1986.** *Percolation of water below an irrigated field.* Soil Science Society of America Journal, 50(4): 855-859.
- Russel. T, Wheeler. MF., 1983.** *Finite element and finite difference methods for continuous flows in porous media.* SIAM, R. Ewing, The Mathematics of Reservoir Simulation, pages 35-106.
- Reynolds. W.D, Gillham. R.W, Cherry. J.A., 1982.** *Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium in a uniform sand.* Canadian Geotechnical Journal, 19, 92-103.
- Raviart. PA and Thomas. JM., 1977.** *A mixed finite element for 2-nd order elliptic problems.* In Mathematical Aspects of Finite Element Method, Lecture Notes in Mathematics, volume 606, pages 292-315, New York.
- Schlumberger Water Services. 2009.** *Visual MODFLOW premium user's manual.* Schlumberger Water Services, Schlumberger. USA.
- Szenknect. S, Ardois. C, Gaudet. J.P, Barthès. V., 2005.** *Reactive transport of ^{85}Sr : static and dynamic experiments and modeling.* Journal of Contaminant Hydrology, 76, 139-165.
- Sato, T., Tanahashi, H. et Loaiciga, H.A., 2003.** *Solute dispersion in a variably saturated sand.* Water Resources Research, 39(6): SBH71-SBH77.

- Schlegel, M., Manceau, A., Charlet, L., Chateigner, D., Hazemann, J.L., 2001.** *Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite*. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 4155–4170.
- Skopp, J.M. 2000.** *Physical properties of primary particles*. In: Sumner, M.E. (Ed.). Handbook of Soil Science, CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA.
- Schlegel, M., Charlet, L., Manceau, A., 1999.** *Sorption of metal ions on clay minerals. II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability*. J. Colloid Interf. Sci. 220, 392–405.
- Selim, H.M., 1999.** *Modeling the kinetics of heavy metals reactivity in soils*. In: Selim, H.M., Iskandar, K.I. (Eds.), Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone. Lewis Publishers, Boca-Raton, FL, USA.
- Strawn, D.G., Sparks, D.L., 1999.** *Sorption kinetics of trace elements in soils and soil materials*. In: Selim, H.M., Iskandar, K.I. (Eds.), Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, pp. 1–28.
- Sparks, D.L., 1998.** *Kinetics of soil chemical phenomena: future directions*. In: Huang, P.M., Sparks, D.L., Boyd, S.A. (Eds.), Future Prospects for Soil Chemistry. Soil Science Society of America Publications, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 81–101.
- Scheidegger, A.M., Sparks, D.L., 1996.** *Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite*. Chem. Geol. 132, 157–164.
- Selim, H. M., S. K. Xue, and I. K. Iskandar. 1996.** *Transport of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5,- trinitro-1,3,5,-triazine in soils*. Soil Science 160:328-339.
- Smith, J.A., Comans, R.N.J., 1996.** *Modeling the diffusive transport and remobilisation of ^{137}Cs in sediments: the effects of sorption kinetics and reversibility*. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 995–1004.
- Smith, J.A., Galan, A., 1995.** *Sorption of non-ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonite from water*. Environ. Sci. Technol. 29, 685–692.
- Šimůnek, J., and M. Th. van Genuchten. 1995.** *Numerical model for simulating multiple solute transport in variably-saturated soils*, Proc. Water Pollution III: Modelling, Measurement, and Prediction, Ed. L. C. Wrobel and P. Latinopoulos, Computation Mechanics Publication, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, UK, pp. 21-30.
- Selim, H.M., 1992.** *Modeling the transport and retention of inorganics in soils*. Adv. Agron. 47, 331–384.
- Sudicky, E. A. 1986.** *A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process*. Water Resources Research 22:2069-2082.
- Sposito, G., 1984.** *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, USA.
- Saffman, P.G., 1959.** *A theory of dispersion in porous media*. Journal of Fluid Mechanics, 3(6): 321-349.
- Thais Paris Anguela., 2004.** *Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol a nappe superficielle drainée artificiellement*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris, France.
- Toride, N., Inoue, M. et Leij, F.J., 2003.** *Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand*. Soil Science Society of America Journal, 67(3): 703-712.

- Toride, N., F. J. Leij, et M. Th. van Genuchten, 1993.** *A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production.* Water Resour. Res., 29(7), 2167-2182.
- Viala, A., 1998.** *Eléments de toxicologie.* Tec Et Doc édition, France.
- Verburg, K., Baveye, P., 1994.** *Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review.* Clay. Clay Miner. 42, 207–220.
- van Genuchten, M.T, Leij, F.J et Yates, S.R., 1991.** *The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0.,* EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.
- van Genuchten, M. Th., and R. J. Wagenet, 1989.** *Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions,* Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 1303- 1310.
- van Genuchten, M.T., 1980.** *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils.* Soil Science Society of America Journal, 44: 892-898.
- van Bemmelen, J.M., 1888.** *Die Adsorptionverbindungen und das Adsorptionvermögen der Ackererde.* Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen 35, 69–136.
- Weber, W. J., P. M. McGinley, and L. E. Katz. 1991.** *Sorption Phenomena in Subsurface Systems - Concepts, Models and Effects On Contaminant Fate and Transport.* Water Research 25:499-528.
- Weiser, A, Wheeler, MF., 1988.** *On convergence of block-centred finite differences for elliptic problem.* SIAM J. Numer. Anal., 25:351-375.
- Xue, S. K., I. K. Iskandar, and H. M. Selim. 1995.** *Adsorption-desorption of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro- 1,3,5,-trinitro-1,3,5,-triazine in soils.* Soil Science 160:317–327.
- Zachara, JM, Girvin. DC, Schmidt. RL and Resch. CT., 1987.** *Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions.* Environmental Science and Technology 21: 589-594.

