Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire

Katia Besnard

▶ **To cite this version:**

Katia Besnard. Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire. Sciences de la Terre. Université Rennes 1, 2003. Français. NNT : . tel-00006040

HAL Id: tel-00006040

https://theses.hal.science/tel-00006040

Submitted on 7 May 2004

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

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

N° ordre : 2957

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention Sciences de la Terre

Par

Katia BESNARD

Equipe d'accueil : **Géosciences Rennes**

Ecole doctorale : **Sciences de la matière**

Composante universitaire : **UFR Structure et Propriétés de la matière**

Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire.

Soutenue le 19 décembre 2003 devant la commission d'examen composée de :

Ghislain de Marsily	Rapporteur
Philippe Ackerer	Rapporteur
Gérard Gruau	Examinateur
Eric H. Oelkers	Examinateur
Wolfgang Kinzelbach	Membre invité
Luc Aquilina	Directeur de thèse
Philippe Davy	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord merci Philippe et Luc pour m'avoir accordé votre confiance en me proposant ce sujet, puis pour m'avoir guidé, conseillé et encouragé. Merci ensuite à Jean-Raynald pour sa contribution importante dans ce travail. La partie expérimentale de cette thèse est due à la participation active de Nathalie, Pauline, Bruno et Linda. Je les remercie chaleureusement.

Je tiens particulièrement à remercier M. de Marsily pour m'avoir fait plonger dans l'hydrogéologie, pour sa disponibilité (malgré son emploi du temps chargé) et ses conseils. Je le remercie d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je remercie P. Ackerer, également rapporteur de cette thèse ainsi que les autres membres du jury : G. Gruau, E. H. Oelkers et W. Kinzelbach. Merci pour le temps consacré à la lecture de ce document et les améliorations suggérées.

Je profite de cette page pour remercier l'ensemble des membres du laboratoire Géosciences pour leur accueil. Une pensée pour tous ceux avec qui j'ai partagé les moments qui font la vie d'un thésard : les discussions dans le couloir, les déjeuners au RU (départ à 11h45 tapante!), les pauses café/thé (merci les Lithos!) et enfin les apéros à rallonge à la terrasse d'un café ou au QG des thésards, j'ai nommé "les P'tits papiers"! Je glisse ici un remerciement amical à la joyeuse bande des thésards.

Une mention spéciale à Ben, Caro, Céline, Dim, Flo, Grand Sarce et Jeroen ainsi qu'aux babas : Ju (c'était cool de partager ton bureau), Blez et Cesar! Je joins à ces remerciements VDD (merci de m'avoir fait découvrir Roda) et Pavel. Merci également à mes deux entraîneurs particuliers, Alain et Castor qui ont contribué à ma "préparation mentale" par des entraînements réguliers à la course à pied (fractionné, accélérations, "allez Katia, on tient!"). Un grand merci particulier pour tout ce que nous avons partagé, au labo et en dehors, et tout ce que nous partagerons encore aux 3 Michel, aux 2 Nico et aux membres de la BCBG team.

J'aimerais maintenant remercier tous ceux, extérieurs au labo, qui m'ont témoigné leur amitié et m'ont accompagnée pendant cette aventure. Je pense plus spécialement à Patricia, Flo et Rémi, les MDX, Lorenzo, Fonz', Vinc', Christophe, Thomas, Ben, Flo la colloc', Sylvie et Guigui, Nono et Laura… J'adresse enfin mes plus chaleureux remerciements à Olive et à ma famille. Merci pour votre soutien, vos encouragements et votre présence dans les moments difficiles. Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Table des matières

INTRODUCTION 13

PARTIE 1 – PROBLEMATIQUE 17

1. ECOULEMENT D'EAU DANS LES MILIEUX POREUX HETEROGENES 19
   - 1.1. Théorie de la continuité 19
   - 1.2. Propriétés géométrique de la porosité 20
   - 1.3. La porosité et la circulation de fluides 21
   - 1.4. Hétérogénéité physique des milieux poreux 23
   - 1.5. Description de l'hétérogénéité 24
   - 1.6. Changement d'échelle et homogénéisation 26
   - 1.7. Bilan 27
2. LE TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS DANS LES MILIEUX POREUX 28
   - 2.1. Qu'entend-on par "éléments en solution" ou solutés ? 28
   - 2.2. Devenir des contaminants 28
   - 2.3. Effet des processus physico-chimiques sur le transport 30
   - 2.4. Classification et description des réactions chimiques 30
   - 2.5. Méthodes numériques du couplage chimie-transport 31
   - 2.6. Outils quantitatifs d'étude du transport des contaminants 33
   - 2.7. Le problème du changement d'échelle dans les milieux hétérogènes 35
   - 2.8. Bilan 36
3. LE TRANSPORT INERTE DANS LES MILIEUX POREUX HETEROGENES 37
   - 3.1. Principaux processus de transport 37
   - 3.2. Advection dispersion 39
   - 3.3. Quantification des processus de transport 41
   - 3.4. Effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport de soluté 44
   - 3.5. Bilan 46
4. TRANSPORT DES ELEMENTS SE SORBANT SUR LE MILIEU 47
   - 4.1. Les processus de sorption 47
   - 4.2. Modèles mathématiques 49
   - 4.3. Hétérogénéité chimique : variabilité spatiale des processus de sorption 53
   - 4.4. Sorption et transport 54
   - 4.5. Bilan 63
5. PROBLEMATIQUES DE LA THESE 63

PARTIE 2 – MODELISATION NUMERIQUE 67

1. ETUDE STATIQUE DES REACTIONS DE SORPTION 69
   - 1.1. Réaction cinétique de Freundlich 69
   - 1.2. Concentration à l'équilibre 70
   - 1.3. Résolutions analytiques de l'équation différentielle 70
   - 1.4. Résolution numérique de l'équation différentielle 72
   - 1.5. Temps caractéristique de la réaction cinétique 75
   - 1.6. Conclusion 76
2. METHODE DE RESOLUTION NUMERIQUE DU TRANSPORT REACTIF (ARTICLE 1) 77

2.1. Système physique - Hypothèses 77
2.2. Principe de la méthode 77
2.3. Gestion des volumes 78
2.4. Réaction chimique – Cas général 81
2.5. Réaction chimique – Sorption cinétique de type Freundlich 83
2.6. Estimation numérique des résultats – Monte-Carlo 86
2.7. Article 87

3. TRANSPORT EN MILIEU PHYSIQUEMENT HOMOGENE 112

3.1. Comportement en solution d'un panache injecté sous forme de pulse dans un milieu chimiquement homogène 112
3.2. Investigation du double pic et des phénomènes associés (article) 127
3.3. Effets des conditions initiales sur le comportement en solution du panache 156
3.4. Comportement dans un milieu chimiquement hétérogène 165
3.5. Non linéarité et dispersion 174
3.6. Conclusion 176

4. TRANSPORT EN MILIEU HETEROGENE 178

4.1. Création d'un champ de vitesse tridimensionnel hétérogène 178
4.2. Le transport inerte 187
4.3. Le transport réactif 193

PARTIE 3 – MODELISATION EXPERIMENTALE 203

1. OBJECTIFS DE LA MODELISATION EXPERIMENTALE 205

2. VISUALISATION DU TRANSPORT DE SOLUTE 206

2.1. Travaux antérieurs 206
2.2. Matériel 206
2.3. Création d'un milieu transparent 208
2.4. Méthodes de mesure du transport 210
2.5. Résultats 211

3. ETUDE DE L'ADSORPTION 215

3.1. Les différents objectifs 215
3.2. Protocoles expérimentaux 215
3.3. Résultats de l'adsorption du cuivre 217
3.4. Bilan et perspectives 220

4. CONCLUSION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE 221

CONCLUSION GENERALE PERSPECTIVES 223

ANNEXES 229

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 239

Introduction

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 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 mettent en jeu un certain nombre de phénomènes qui peuvent altérer la distribution des contaminants entre la phase minérale et la phase fluide. 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 du milieu - réactivité chimique sur le transport de solutés soumis à des processus de sorption 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.

La première partie de ce travail est introductive. Elle revient d'abord sur la description du milieu poreux et sur les méthodes quantitatives utilisées pour le décrire. Elle est ensuite consacrée à 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 sont présentés. Ces différents rappels nous permettent finalement de définir plus précisément les grandes questions de ce travail.

La deuxième partie de ce manuscrit présente l'approche numérique que nous avons développée pour étudier le transport de soluté soumis à une sorption non linéaire cinétique dans les milieux poreux hétérogènes.

Enfin la troisième partie expose les démarches entreprises afin de développer une étude expérimentale du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes.

Partie 1 – Problématique

1. ECOULEMENT D'EAU DANS LES MILIEUX POREUX HETEROGENES

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. Dans notre étude nous nous intéressons aux milieux saturés en eau c'est à dire dans lesquels tous les vides sont remplis d'eau. En hydrogéologie, 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 d'une roche n'est pas une condition suffisante à l'écoulement d'eau. C'est l'interconnexion des pores ainsi que les relations fluides-solide qui définiront la circulation du fluide.

1.1. THEORIE DE LA CONTINUITE

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 terme 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.

Le modèle continu s'oppose au modèle discret dans lequel le milieu est traité comme une succession de sub-systèmes connectés entre eux. Chaque élément a ses propres paramètres. Un sub-système classiquement utilisé est par exemple le "stirred continuous reactor" ou "mixing-cell". Les modèles discrets sont souvent basés sur une représentation en réseau (network) du milieu poreux.

Nous nous placerons dans des conditions de continuité dans la suite de ce travail.

1.2. PROPRIETES GEOMETRIQUE DE LA POROSITE

1.2.1. Deux types de porosité

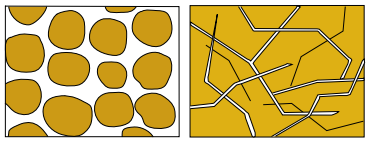


Fig. I.1 – Les deux types de porosité

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 diaclase non colmatées présentes dans les roches. Généralement, dans les roches naturelles, ces deux types de porosité cohabitent. Des valeurs moyennes de porosité totale des roches sont indiquées dans le tableau I.1.

1.2.2. Porosité d'interstice et agencement des grains dans l'espace

Considérons la porosité d'interstice d'un milieu poreux théorique constitué de sphères (particules) de taille égale. Il existe différents cas possibles d'agencement des sphères contiguës.

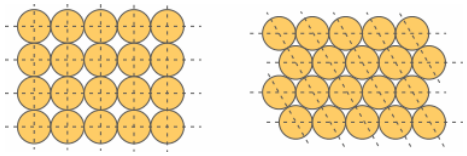


Fig. I.2– Réseau cubique (à gauche) et réseau rhomboédrique (à droite)

La porosité maximale est atteinte pour un tassement lâche des sphères, empilées en réseau cubique (cf. Fig. I.2) pour lequel le pourcentage des vides, soit l'espace disponible pour le fluide, est de 47,6%. A l'autre extrême, si on tasse au maximum les sphères, sans les déformer cependant, on obtiendra un tassement rhomboédrique (cf. Fig. I.2), avec un espace de vides de 25,9%. Malgré ce tassement serré, il y a encore passablement d'espace pour emmagasiner l'eau. Dans la nature, on a le plus souvent ce dernier tassement, mais les situations intermédiaires entre tassement serré et tassement lâche existent aussi.

Les porosités deviennent plus faibles lorsque les particules du sédiment ne sont pas de taille uniforme, par exemple, un mélange de petites et de grosses particules, ou encore lorsque la charge sur un sédiment due à l'accumulation est suffisamment élevée pour déformer les particules. En généralisant, on peut dire que la compaction reliée à l'accumulation des sédiments diminue progressivement la porosité. Les phénomènes de la cimentation durant la diagenèse viennent aussi combler progressivement la porosité.

1.2.3. Surface spécifique

Comme la porosité, la surface spécifique est une propriété géométrique importante du milieu poreux. Elle est définie comme le rapport entre surface totale des vides et le volume total de roche.

Considérons un volume V dans lequel sont entassées N sphères de rayons R tel qu'un volume b^3 puisse être associé à chaque sphère, espace poral compris.

La porosité est définie par :

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V} = \frac{b^3 - 4/3\,\pi R^3}{b^3} = 1 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{R}{b}\right)^3 \quad \text{(I.1)}$$

La surface spécifique peut alors être écrite en fonction de la porosité :

$$S_{Sp} = \frac{S_{pores}}{V} = \frac{4\pi R^2}{b^3} = \frac{3}{R}(1-\phi) \quad \text{(I.2)}$$

Par exemple, pour un réseau cubique $b^3 = 8R^3$ et la surface spécifique vaut : $S_{Sp} = \frac{\pi}{2R}$.

Ainsi, logiquement, pour une porosité donnée, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande (0,5-5m^2/g pour les grès à environ 100m^2/g pour les argiles, (Bear 1972)). La surface spécifique varie beaucoup d'un milieu à un autre. D'après son expression pour une porosité ϕ <<1, la surface spécifique ne dépend plus de la porosité du milieu poreux. Par ailleurs, pour des milieux naturels, la taille des grains est donnée par une distribution plutôt que par une valeur unique ce qui complique l'évaluation de la surface spécifique.

La surface spécifique est un paramètre important pour les modèles de transport réactif, notamment pour la quantification des réactions eau-roche. La surface spécifique par unité de volume de fluide correspond à la surface réactive.

1.3. LA POROSITE ET LA CIRCULATION DE FLUIDES

1.3.1. 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.

Des ordres de grandeur de la valeur de la porosité cinématique des roches sont indiqués dans le tableau I.1.

1.3.2. Perméabilité intrinsèque

La perméabilité intrinsèque est la propriété d'un corps poreux de se laisser traverser par les fluides. Cette constante caractéristique d'un milieu poreux est liée à la forme des grains et à la porosité cinématique (communication entre les pores). Donc, indépendante des caractéristiques des fluides elle ne dépend que de la structure et de la connectivité des pores. La perméabilité intrinsèque est généralement anisotrope et s'exprime donc sous forme tensorielle.

1.3.3. Loi 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 Darcy est une loi empirique, obtenue pour un flux monodimensionnel à travers une colonne de sable homogène et s'écrit :

$$Q = -KA\frac{dh}{dl} \tag{I.3}$$

avec Q : débit, K, constante appelée conductivité hydraulique ou perméabilité, A aire de la section perpendiculaire à l'écoulement, dh/dl gradient de charge hydraulique. Si on divise le débit par la section A, on obtient une vitesse, v, dite vitesse de Darcy ou vitesse de filtration correspondant à une vitesse fictive puisqu'elle suppose que toute la surface, y compris la matrice, participe à l'écoulement. La vitesse réelle du courant, u, vitesse de pore, est égale à la vitesse de Darcy divisée par la porosité cinématique.

La charge hydraulique est fonction des trois dimensions de l'espace. Pour un fluide incompressible et isotherme, la généralisation en trois dimensions de la loi de Darcy nous permet d'écrire la vitesse d'écoulement de l'eau sous la forme vectorielle suivante:

$$\vec{U} = -\frac{\overline{\overline{K}}}{\phi}.\overrightarrow{\text{grad}}\, h \tag{I.4}$$

où $\overline{\overline{K}}$ est le tenseur de conductivité hydraulique et h la charge hydraulique.

Roches	Porosité totale (interstice)	Porosité cinématique	Conductivité hydraulique (m/s)
graviers, 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 lithographiques	5%	ε	
calcaires karstifiés	< 30%	30%	2.10^{-2} - 10^{-4}
dolomies secondaires	30%	5 - 30%	6.10^{-6} - 10^{-9}
grès	5 - 30 %	ε – 10%	6.10^{-6} - 3.10^{-10}
basaltes	5 - 20 %	ε – 20%	4.10^{-7} - 2.10^{-11}
granite, gneiss	0.1 - 1%	ε	2.10^{-10} - 3.10^{-12}
sel	0.1%	ε	

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

1.3.4. 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.

$$\overline{\overline{K}} = \begin{vmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{vmatrix} \tag{I.5}$$

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

$$\overline{\overline{K}} = \frac{\rho g}{\mu} \overline{\overline{k}} \tag{I.6}$$

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.

1.3.5. Champ de vitesse

Les conditions aux limites, en imposant un gradient de pression, vont entraîner des mouvements d'eau dans le milieu poreux. La dynamique d'écoulement est simplement gouvernée par une équation de continuité exprimant la conservation de la masse en régime permanent :

$$div(\phi \vec{U}) = 0 \tag{I.7}$$

et par l'équation de la conservation de la quantité de mouvement qui s'exprime par la loi de Darcy. Comme la vitesse est directement proportionnelle à la perméabilité et que le champ de perméabilité est fortement hétérogène dans les milieux poreux, il en résulte que le champ de vitesse est également fortement hétérogène. En général, la vitesse d'écoulement de l'eau en un point varie très peu dans le temps, voire pas du tout (sauf si des réactions chimiques modifient la porosité et donc le champ de vitesse !). Nous considérerons par la suite que la vitesse est stationnaire.

1.4. HETEROGENEITE 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 intéresse le plus les hydrogéologues de part l'ampleur des variations de sa valeur dans la plupart des systèmes naturels et de son importance fondamentale dans le contrôle du champ de vitesse du fluide et de la migration des éléments.

1.4.1. 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 ordre 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.

1.4.2. 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.

1.5. DESCRIPTION DE L'HETEROGENEITE

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.

1.5.1. Approche géostatistique

Une des façons de décrire l'hétérogénéité spatiale du milieu est d'utiliser une approche géostatique 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 μ 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 μ 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 μ égal à -4,63 et σ^2 0,328. La moyenne et la variance de la distribution des perméabilités s'écrivent en fonction de μ et σ de la façon suivante :

$$< K >= \exp(\mu + \sigma^2/2)$$
$$\sigma_K^2 = \exp(2\mu + \sigma^2) \cdot \left(\exp(\sigma^2) - 1\right) \quad \text{(I.8)}$$

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

$$K_G = \exp(\mu) \quad \text{(I.9)}$$

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 :

$$Y = \ln K(x) = F + f(x) \quad \text{(I.10)}$$

F est considérée comme une constante et, dans ce cas, correspond à la moyenne μ de la loi normale suivie par Y. $f(x)$ est un champ aléatoire normal, spatialement corrélé, stationnaire de 2nd 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 fonction 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 :

$$Cor(\vec{r}) = \sigma^2 \exp\left(-\left((r_x/\lambda_x)^2 + (r_y/\lambda_y)^2 + (r_z/\lambda_z)^2\right)^{1/2}\right) \quad \text{(I.11)}$$

$\vec{r}$ 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 :

$$Cor(\vec{r}) = \sigma^2 \exp\left(-\left|\vec{r}\right|/\lambda\right) \quad \text{(I.12)}$$

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.

	σ	λ_x	$\lambda_{y/z}$
Grès	1,5 – 2,2		0,3 - 1
Sable outwash	0,8	>10	0,4
Sable fluviatile	0,9	>3	0,1
Sables et graviers	1,9	17	0,5

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

1.5.2. Réalisation d'un champ de perméabilité hétérogène

Etant donné une valeur de F et une fonction de covariance $Cor(\vec{r})$, une distribution structurée de K peut être dérivée de l'équation $\ln K(x) = F + f(x)$ 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'indicatrices, méthodes utilisant des champs de probabilité (¨p-fields¨), etc) (Lee et Ellis 1997, Marcotte 2003).

1.6. CHANGEMENT D'ECHELLE ET HOMOGENEISATION

1.6.1. 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 terme 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.

1.6.2. 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 :

$$1D : K_{ef} = K_G \exp(-\sigma^2 / 2) ; \quad \text{(I.13)}$$

$$2D : K_{ef} = K_G \text{ (Matheron 1967, Dykhne 1971),} \quad \text{(I.14)}$$

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) :

$$K_{ef} = K_G \exp\left(\sigma^2 / 6\right) \quad \text{(I.15)}$$

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

$$K_{ef} = K_G \exp\left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{D}\right)\sigma^2\right] \tag{I.16}$$

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

Comme nous le verrons plus loin, l'homogénéisation n'est pas toujours possible pour la description du transport. Nous définirons alors d'autres techniques du changement d'échelle.

1.7. BILAN

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une forte hétérogénéité. En terme 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. Etant 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. Nous présenterons la génération de ce champ hétérogène corrélé dans la partie II.4.

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 cette partie les résultats des travaux concernant la recherche d'une perméabilité équivalente.

2. LE TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS DANS LES MILIEUX POREUX

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.

2.1. QU'ENTEND-ON PAR "ELEMENTS EN SOLUTION" OU SOLUTES ?

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 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.

2.2. DEVENIR DES CONTAMINANTS

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

Tableau I.3 – Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les contaminants dans les milieux souterrains.

Considérons l'injection, supposée instantanée, de différents éléments dans un puits dans une nappe captive. L'étude de la courbe de restitution (i.e. la concentration restituée en fonction du temps) d'un élément à différentes positions en aval, nous montre plusieurs phénomènes :

- étalement du panache, différent selon les éléments, variant linéairement ou non dans le temps,
- différents temps moyens d'arrivée à une position donnée selon les éléments,
- variation de la vitesse moyenne entre deux positions pour un élément donné,
- dissymétrie de la courbe de restitution,
- disparition …

La migration d'un contaminant en solution est généralement le résultat de l'interaction de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Le tableau I.3 donne un aperçu des processus susceptibles de se produire dans les eaux souterraines.

Les quatre principaux processus contrôlant le mouvement des contaminants en subsurface sont 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 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) + R(C) \qquad \text{(I.)}$$

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.

Processus	Impact sur le transport
Advection	C'est le moyen le plus efficace de transporter un soluté loin de la source.
Diffusion	Etalement du panache mais généralement négligeable
Dispersion	Diminue la concentration du pic, augmente la taille du panache et diminue le premier temps d'arrivée
Transformations biologiques	Diminue la concentration en solution
Décroissance radioactive	Diminue la concentration en solution, mais pour être efficace la demi-vie doit être inférieur au temps de résidence dans le système
Sorption	Réduit la vitesse apparente du soluté (retardation) et rend la remédiation d'un site plus difficile
Dissolution/précipitation	Retard du soluté, changement de la porosité du milieu donc du champ de vitesse
Réaction acide - base	Contrôle le pH de la solution
Complexation	Augmentation de la mobilité des métaux car formations d'espèces chargées négativement ou augmentation de leur solubilité
Hydrolyse / échange d'ions	Rend souvent les composés organiques plus soluble ou plus biodégradables
Oxydo - réductions	Effet important sur la solubilité des métaux et sur la dégradation des composés organiques

Tableau I.4 – Impact sur le devenir des contaminants des principaux processus physico-chimiques auxquels ils sont soumis.

2.3. EFFET DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE TRANSPORT

Comme nous venons de le voir, les solutés dissous dans les eaux souterraines sont sujets à un certain nombre de processus physico-chimiques. En plus des simples processus de migration (sur lesquels nous reviendrons dans le prochain chapitre), ils peuvent être (ad)sorbés sur des grains minéraux de l'aquifère, ou sur du carbone organique éventuellement présent, précipiter, participer à des réactions d'oxydo-réductions, être dégradés de manière abiotique voire être biodégradés ou même disparaître de la solution. Suite aux processus de sorption, par exemple, certains solutés avancent à travers l'aquifère beaucoup moins vite que le flux d'eau qui les transporte. Par contre, la décroissance radioactive, la biodégradation et la précipitation vont provoquer une diminution de la concentration mais ne vont pas nécessairement ralentir la vitesse de déplacement. Enfin, il peut arriver que la vitesse de l'élément soit accélérée. En bref, au cours de leur trajet, les solutés peuvent subir trois sortes de phénomènes :

- **retard** via une immobilisation, souvent réversible (sorption, échange d'ions, filtration, précipitation) ;
- **atténuation** c'est à dire une disparition irréversible ou transformation (oxydo-réduction chimiques, oxydo-réductions biologiques i.e. biodégradation, volatilisation, hydrolyse) ;
- **augmentation de la mobilité** : vitesse accélérée (dissolution, ionisation, complexation – chélation)

Le tableau I.4 résume l'impact sur le transport des solutés des principaux processus physico-chimiques qui le gouvernent. Nous reviendrons plus en détails sur certains d'entre eux.

2.4. CLASSIFICATION ET DESCRIPTION DES REACTIONS CHIMIQUES

La nature des processus chimiques affectant le transport des solutés dans les eaux souterraines peut avoir un effet important sur la formulation mathématique de l'équation du transport. La diversité des formulations mathématiques est principalement rattachée aux propriétés des réactions chimiques qui déterminent :

(1) si la réaction est lente ou rapide ;

(2) si la réaction est homogène ou hétérogène.

D'autres niveaux de distinction sont parfois définis (Rubin 1983) mais les deux précédents permettent déjà de classer les réactions chimiques entre elles et d'y associer des types de formulations mathématiques.

2.4.1. Réaction rapide vs 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. La loi cinétique générale (donnée par la théorie des collisions) s'écrit :

$$vitesse = k_f \prod_j^{N+M} (\gamma_j C_j)^{\nu'_j} - k_b \prod_j^{N+M} (\gamma_j C_j)^{\nu''_j} \quad \text{(I.17)}$$

avec C : concentration,
k_f : constante de la réaction de G à D
k_b : constante de la réaction de D à G
γ : coefficient d'activité
ν' : stœchiométrie de réactant
ν'' : stœchiométrie de produit

2.4.2. Réaction homogène vs hétérogène

Les réactions chimiques se produisant dans un système géochimique peuvent être définies comme réactions homogènes lorsqu'elles mettent en jeu des espèces appartenant à la même phase ou hétérogènes lorsque les espèces réactives proviennent d'au moins deux phases différentes.

Le tableau I.5 récapitule la classification des réactions chimiques ainsi que les lois utilisées (en italique) pour les décrire et donne des exemples de réactions pour chaque type.

	Rapide ⇒ approximation de l'équilibre local	Lente ⇒ approche cinétique
Homogène	***loi d'action de masse*** - réactions acide/base - complexation - oxydo-réductions abiotiques, en phase aqueuse	***loi cinétique*** - décroissance radioactive (1er ordre) - hydrolyse (1er ordre) - biodégradation
Hétérogène	***isotherme*** sorption instantanée	***loi cinétique*** - précipitation / dissolution - sorption

Tableau I.5 – Classification des réactions chimiques et exemples (d'après Rubin, (1983))

2.5. METHODES NUMERIQUES DU COUPLAGE CHIMIE-TRANSPORT

La plupart des modèles de transport réactif effectue le couplage chimie-transport à l'aide de l'une des trois approches suivantes.

- **Méthode à un pas (global implicit approach)**

Cette méthode consiste à résoudre simultanément les équations de transport et les équations chimiques. Le système d'équations algébriques et aux dérivées partielles est résolu globalement. Cette approche s'applique à des systèmes simples (un composant, pas de réactions chimiques entre les différentes espèces, système monodimensionnel…).

- **Méthodes à deux pas**
  - **approche séquentielle non-itérative (sequential non iterative approach - SNIA)**

Dans cette méthode, un pas de temps consiste en une phase de transport suivie par une phase de réactions utilisant les concentrations du flux transporté. Quand les processus physiques sont terminés, les réactions se produisent et modifient la composition chimique de la solution. Son principe est présenté sur la figure I.3.

Une variante de cette méthode est une méthode dans laquelle la phase chimique est centrée entre deux étapes de transport. Cette approche est appelée *strang splitting*. Son principe est présenté sur la figure I.3.

  - **approche séquentielle itérative (sequential iterative approach - SIA)**

L'idée de base est d'arriver au pas de temps n+1 à une solution entièrement couplée entre les termes de transport et les réactions chimiques. Mais plutôt que de résoudre l'ensemble du système comme dans la méthode à un pas, la méthode SIA conduit au couplage par itérations entre les termes de transport et de réactions. La figure I.3 présente son principe.

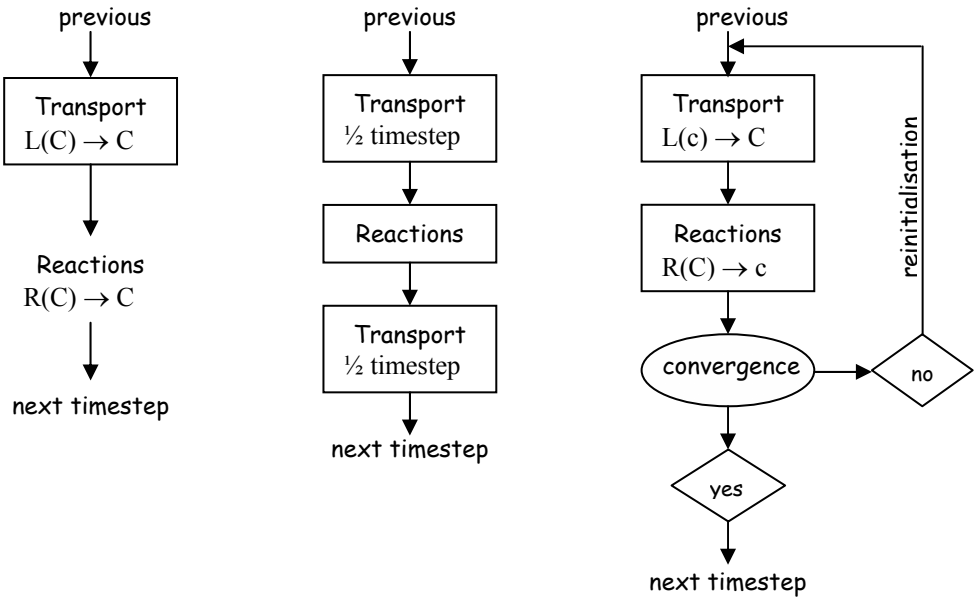


Fig. I.3 – Algorithmes de quelques approches de couplage transport – chimie

2.6. OUTILS QUANTITATIFS D'ETUDE DU TRANSPORT DES CONTAMINANTS

Nous présentons ici différents outils généralement utilisés pour décrire et étudier le transport de contaminants dans les nappes d'eau souterraines que nous utiliserons dans la suite de notre travail.

2.6.1. Distribution spatiale et/ou temporelle du panache

Le déplacement d'un contaminant d'un point où il a été initialement introduit à un point où sa concentration est mesurée peut être décrit par une courbe de restitution, (breakthrough curve, abréviation BTC), c'est à dire la concentration de soluté récupérée en fonction du temps. La mesure et l'analyse des courbes de restitution sont un moyen répandu pour étudier le transport de contaminants dans les milieux poreux. Il s'agit particulièrement d'une analyse qualitative, la forme de la courbe et son évolution pouvant être indicatifs des processus mis en jeu.

Le mouvement et l'évolution de la distribution spatiale du panache de soluté constituent aussi un outil d'étude de ce transport. Dans ce cas, on se place à un instant donné et on "observe" la distribution du panache dans l'espace.

2.6.2. Analyse des moments

De nombreux travaux étudiant le transport réactif en milieu poreux se sont intéressés à l'analyse des moments temporels, calculés à une position donnée, et spatiaux, calculés à un instant donné.

2.6.2.1. Moments spatiaux

La méthode d'étude des moments spatiaux est assez traditionnelle en mécanique des fluides. Elle a été initiée par les travaux de Taylor (1953) et Aris (1956) pour le transport de flux laminaires dans des tubes et généralisée pour tous les autres types de flux (e.g. (Brenner 1980a, b)).

Cette approche est facile à mettre en œuvre dans les simulations numériques car la répartition spatiale du soluté à un instant donné est connue et les valeurs des concentrations sont accessibles. Par contre, sur le terrain, une telle analyse nécessiterait un réseau de mesure très dense ce qui est très rare car financièrement très coûteux. Cette méthode permet de voir l'évolution dans le temps de la répartition du soluté et notamment de sa dispersion.

Le moment spatial d'ordre k s'écrit :

$$\mu_k(t) = \iiint x^k C(x,t)\, dx \tag{I.18}$$

où $C(x,t)$ peut être considérée comme la fonction densité de probabilité de la position du panache.

Le moment d'ordre zéro (k=0) mesure la masse de soluté dans la phase liquide à un instant donné, $m(t)$.

$$m(t) = \iiint C(x,t)\, dx \tag{I.19}$$

Le premier moment spatial normalisé par rapport au moment d'ordre zéro correspond à la position moyenne du panache (ou position du centre de masse) à un instant donné. Dans une direction donnée i, il s'écrit :

$$X_i(t) = \frac{\mu_{1i}}{\mu_0} = \frac{1}{m(t)} \int x_i C(\mathrm{x},t)\, d\mathrm{x_i} \qquad i = 1, 2, 3 \tag{I.20}$$

Sa dérivée par rapport au temps donne la vitesse moyenne du panache à un instant donné.

$$< V_i(t) >= \frac{dX_i}{dt} \qquad i = 1, 2, 3 \tag{I.21}$$

Le second moment spatial, centré autour de la position moyenne du panache et normalisé par rapport au moment d'ordre zéro correspond à la variance. Celle-ci donne des informations sur la dispersion et l'étalement du panache de soluté. Par exemple, dans un milieu monodimensionnel, la variance longitudinale s'écrit :

$$\sigma_x^2(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t)\, x^2\, dx}{m(t)} - X(t)^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 \tag{I.22}$$

Le coefficient de dispersion effectif peut être calculé à partir de la variance.

$$D_x(t) = \frac{1}{2}\frac{d\sigma_x^2}{dt} \tag{I.23}$$

Les quatre premiers moments spatiaux permettent de calculer le coefficient d'asymétrie adimensionnel (skewness), qui renseigne sur la dissymétrie de la distribution spatiale du panache à un instant donné. Si le "skewness" est nul, la distribution spatiale est répartie symétriquement autour du centre de masse ; si il est négatif, la distribution est dissymétrique et penchée vers la gauche et si il est positif, elle est penchée vers la droite. Pour un milieu monodimensionnel, le coefficient d'asymétrie s'écrit :

$$\beta_x(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t)\left(x - X(t)\right)^3 dx}{\sigma_x(t)^3} = \frac{1}{\sigma_x(t)^3}\left(\frac{\mu_3}{\mu_0} - 3\frac{\mu_2}{\mu_0}\cdot\frac{\mu_1}{\mu_0} + 2\left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^3\right) \tag{I.24}$$

2.6.2.2. Moment temporels

Les moments temporels sont eux calculés à une position donnée.

Le moment d'ordre zéro correspond à la masse totale de soluté qui a traversé une abscisse donnée. Si rien ne sort du système, le moment d'ordre zéro doit correspondre à la masse initialement présente dans le milieu.

$$m_t(x_1) = \int_0^{\infty} C(x_1,t)\, dt = m_0 \tag{I.25}$$

Le premier moment spatial est l'expression du temps d'arrivé moyen du panache à une abscisse donnée

$$T(x_1) = \frac{1}{m_0}\int_0^{\infty} t\, C(x_1,t)\, dt \tag{I.26}$$

De même que dans l'analyse spatiale, il est possible de calculer la variance qui donne des informations sur la dispersion et l'étalement du panache de soluté dans le temps à une position donnée ; ainsi qu'un coefficient d'asymétrie (skewness) donnant des informations sur la dissymétrie du panache. Par exemple, dans un milieu monodimensionnel, la variance longitudinale s'écrit :

$$\sigma_t^2(x_1) = \frac{\int_0^{\infty} C(x,t)\, t^2\, dt}{m_t(x_1)} - T(x_1)^2 \tag{I.27}$$

et le coefficient d'asymétrie temporel :

$$\beta_t(x) = \frac{\int_0^{\infty} C(x,t)\left(t - T(x_1)\right)^3 dt}{\sigma_t(x_1)^3} \tag{I.28}$$

2.6.3. Coefficients de retard

Le concept du facteur de retard a été pour la première fois développé en ingénierie chimique par Vemeulen et Hiester (1952) pour représenter le rapport entre les vitesses des espèces adsorbées et celles non-adsorbées. Higgins (1959) et Baestlé (1967) ont étendu son utilisation au transport réactif dans les milieux géologiques.

Différents types de coefficient de retard ont été définis dans la littérature :

- retard de masse moyenne à un instant donné : il s'agit du rapport entre la masse totale de contaminant dans le système et sa masse en solution.

$$R_m(t) = \frac{m(t)}{m_0} \tag{I.29}$$

Ce paramètre mesure le partage d'un composant entre les phases liquide et solide en fonction du temps.

- retard de vitesse moyenne à un instant donné : rapport entre la vitesse moyenne du fluide et la vitesse moyenne du contaminant en fonction du temps ;

$$R_v(t) = \frac{\overline{U}(t)}{<V(t)>} \tag{I.30}$$

- retard de temps d'arrivée moyen à une position donnée : rapport entre le temps d'arrivée moyen du panache et le temps d'arrivée moyen du fluide

$$R_T(x) = \frac{\overline{U}\,T(x)}{x} \tag{I.31}$$

2.7. LE PROBLEME DU CHANGEMENT D'ECHELLE DANS LES MILIEUX HETEROGENES

Nous venons de voir qu'au cours de leur migration dans les milieux souterrains saturés, les éléments en solution peuvent subir un certain nombre de processus physico-chimiques influençant leur comportement. Par ailleurs dans la première partie, nous avons souligné le caractère hétérogène des milieux souterrains saturés. 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 microscopiques du milieu par des variables aléatoires. L'approche stochastique consiste à générer plusieurs réalisations de champs aléatoires qui satisfont les contraintes statistiques puis à faire une moyenne sur les expériences ainsi réalisées (Monte-Carlo).

Les modèles stochastiques nécessitent des paramètres d'entrée qui représentent le milieu à l'échelle locale, i.e. à l'échelle à laquelle les équations constitutives sont locales. Les paramètres variables sont aussi bien des paramètres physiques (notamment la conductivité hydraulique) que des paramètres chimiques. A partir des mesures effectuées sur les échantillons disponibles, il est possible d'obtenir des statistiques significatives telles que la valeur moyenne, les fluctuations (variance) ainsi que la forme de la corrélation spatiale des variables aléatoires. Les processus physiques et chimiques dans le milieu peuvent être décrits en résolvant les équations représentant les lois physiques qui prennent en compte les paramètres du champ aléatoire.

Les lois physiques, comme les modèles stochastiques, dépendent de l'échelle considérée. Les processus de transport dans un milieu hétérogène possèdent au moins deux échelles d'étude, celle microscopique correspondant aux phénomènes ayant lieu à l'intérieur de chaque cellule de

l'hétérogénéité, et l'échelle macroscopique correspondant aux phénomènes homogénéisés à travers les hétérogénéités. Les équations de comportement à l'échelle microscopique sont généralement bien connues, tandis que les équations macroscopiques doivent être déduites en appliquant les méthodes de changement d'échelle. Une méthode de changement d'échelle permet d'obtenir les lois gouvernant le système à une échelle macroscopique à partir de la description microscopique. Dans le cas du transport réactif en milieux poreux hétérogènes, le problème crucial qui limite l'obtention de résultats est dû à une interaction entre l'hétérogénéité du milieu et l'éventuelle non linéarité des réactions chimiques. Plusieurs techniques de changement d'échelle peuvent être utilisées : homogénéisation (évoquée dans la partie 1), prise de moyenne spatio-temporelle, prise de moyenne d'ensemble, etc. En général, les équations macroscopiques pour les grandeurs macroscopiques ainsi définies dépendent encore des processus se déroulant à la petite échelle.

2.8. BILAN

Le comportement des éléments dans les milieux souterrains saturés est le résultat du couplage de processus de transport sensu stricto (sur lesquels nous reviendrons dans la prochaine partie) et de processus (bio)géochimiques. Différents algorithmes permettant de traiter ce couplage existent. Nous avons également présenté la forme mathématique générale des lois utilisées pour décrire les processus bio-géochimiques. Ces lois, dérivées à l'échelle microscopique, représentent tout un pan de recherches actuelles. Dans cette étude, nous ne nous sommes pas placés à cette échelle et n'avons pas du tout abordé la recherche des lois microscopiques décrivant les processus biogéochimiques.

Le comportement des éléments en solution est également et surtout le résultat de l'interaction des processus couplés physico-chimiques avec l'hétérogénéité du milieu. Dans ce cas la recherche du comportement macroscopique est compliquée par le couplage physique-chimie et ce, d'autant plus que la réaction chimique est complexe.

Dans cette étude, nous nous intéressons au transport d'éléments soumis à des processus de sorption dans les milieux hétérogènes et nous cherchons à en caractériser les paramètres macroscopiques effectifs. Un des cas limites de notre étude est le transport inerte en milieu hétérogène. C'est pourquoi nous le présentons dans la prochaine partie. Nous présenterons ensuite les processus de sorption.

3. LE TRANSPORT INERTE DANS LES MILIEUX POREUX HETEROGENES

3.1. PRINCIPAUX PROCESSUS DE TRANSPORT

Comme nous l'avons vu précédemment, trois mécanismes principaux de premier ordre régissent la migration des éléments en solution (de Marsily 1994) : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

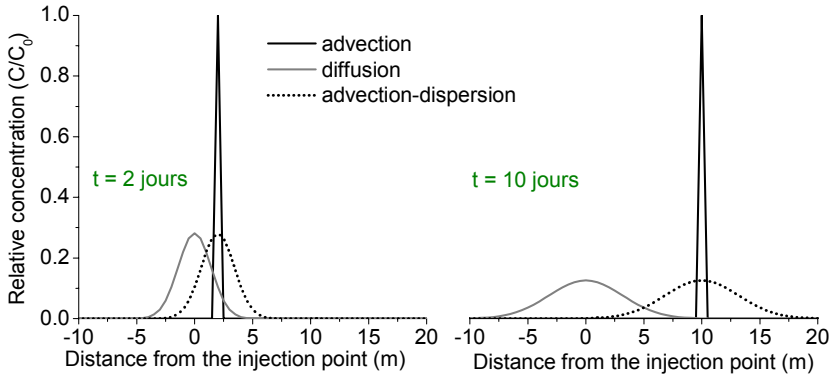


Fig. I.4 – Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné (U=1 m/j, D=0,5 m²/j)

3.1.1.1. Advection (ou convection)

L'entraînement des éléments en solution par le fluide qui se déplace est le phénomène le plus intuitif de déplacement. L'équation de transport par advection pure dans un milieu monodimensionnel est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} \tag{I.32}$$

avec U_x, vitesse moyenne linéaire du fluide. Sur la figure I.4, la courbe en noir représente l'effet de l'advection pure sur la répartition spatiale du panache. La forme du panache n'est pas modifiée et le soluté avance à la même vitesse que celle du fluide.

3.1.1.2. Dispersion cinématique

Du fait de la microstructure du milieu, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation des vitesses entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique.

La figure I.5 résume les principaux facteurs entraînant une dispersion du panache à l'échelle du pore. Premièrement, la friction due à la viscosité du fluide entraîne une hétérogénéité intrinsèque des vitesse à l'intérieur d'un pore : la vitesse est maximale au milieu du pore et minimale le long des parois. Une molécule se déplaçant près des parois du pore sera ralentie par friction, alors qu'une autre se trouvant au centre du pore rencontrera moins de résistance. Deuxièmement, à cause de la grande variation des dimensions et longueurs de pores, la vitesse moyenne de propagation varie d'un pore à l'autre. De plus, le véritable mouvement des particules de fluide est un chemin en zigzag, à cause de la

résistance des matrices solides. Par conséquent certaines particules de fluide vont parcourir un plus long chemin pour une même distance linéaire. Enfin, s'ajoutent à cela les effets des fluctuations des lignes de courants autour de la direction moyenne d'écoulement.

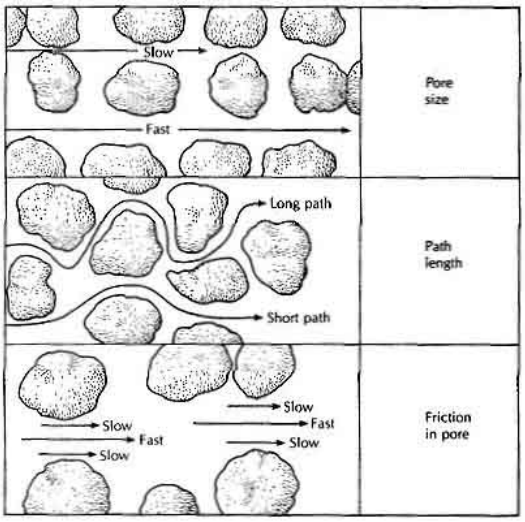


Fig. I.5 – Facteurs influençant une dispersion longitudinal à l'échelle du pore (Fetter 2001)

Ainsi, du fait du mélange causé par la variabilité associée au mouvement de l'eau dans le milieu, les groupes de particules sont continûment séparés pendant la circulation du fluide. Il en résulte qu'un traceur s'étale longitudinalement et transversalement autour du front convectif pur. Des études en laboratoire ont montré que ces mécanismes peuvent également être décrits par une loi de Fick. Le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle, symétrique, de second ordre $\overline{\overline{D}}'$.

$$\overline{\overline{D}}' = \begin{vmatrix} D_L' & 0 & 0 \\ 0 & D_T' & 0 \\ 0 & 0 & D_T' \end{vmatrix} \tag{I.33}$$

Les directions principales du tenseur sont liées à l'écoulement. On définit ainsi D_L' le coefficient de dispersion longitudinal, dans le sens de l'écoulement, et D_T', le coefficient de dispersion transversal, dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement. Scheidegger (1961) a établi que la dispersion cinématique est proportionnelle au module de la vitesse linéaire de Darcy, $|V|$. Nous pouvons alors expliciter les coefficients de dispersion :

$$\begin{aligned} D_L' &= \alpha_L |V| \\ D_T' &= \alpha_T |V| \end{aligned} \tag{I.34}$$

où α_T et α_L représentent la dispersivité, respectivement longitudinale et transversale. La dispersivité, comme la conductivité hydraulique est une propriété caractéristique du milieu poreux mais également du champ de vitesse. Le rapport (α_L/α_T) contrôle la forme du panache : plus ce rapport est petit, plus le panache résultant sera large. Les très rares données disponibles dans la littérature sur les relations entre α_T et α_L montrent que le rapport (α_L/α_T) varie entre 6 et 20 (Anderson 1979, Klotz et al. 1980). Les dispersivités sont supposées constantes car caractéristiques du milieu. Pourtant, des études (e. g. (Smith et Schwartz 1980) et (Gelhar et al. 1979) ont montré que la dispersivité dépend de la distribution des hétérogénéités du milieu ainsi que de l'échelle d'observation. Estimer les valeurs de la dispersivité est un problème complexe, ayant fait l'objet de nombreuses études sur le terrain (traçages et essais de pompages) ou de modélisations statistiques ou déterministes (Anderson 1979, Freeze et Cherry 1979, Gelhar et Axness 1983, Dagan 1986, Freyberg 1986, Mackay et al. 1986, Dagan 1987,

Neuman et al. 1987 , Dagan 1988). A plus grande échelle, l'hétérogénéité du champ de vitesse entraîne une dispersion, dite macrodispersion (cf. paragraphe I.3.4.1.).

3.1.1.3. Diffusion moléculaire

Contrairement à la dispersion cinématique, la diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de l'advection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules dans toutes les directions de l'espace. Si la concentration n'est pas homogène, c'est à dire s'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée enverra en moyenne plus de particules dans toutes les directions que l'autre point. La résultante sera donc un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible selon une loi de Fick classique où le coefficient de diffusion moléculaire traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration. Sur la figure I.4, la courbe grise représente l'effet de la diffusion pure sur la répartition spatiale du panache. Le centre de masse du panache ne bouge pas, la panache reste symétrique mais il s'étale lorsque le temps passe. Dans les milieux poreux, la présence des grains ralentit la diffusion car les ions doivent alors suivre des chemins plus longs que dans de l'eau libre. Le coefficient de diffusion moléculaire, dit effectif, D^* tient compte de ce phénomène et est associé au coefficient en eau libre D_d. En outre, le coefficient dépend de la nature de l'ion, de la température (selon une loi d'Arrhénius), de la pression et de la composition du fluide. Les valeurs de D_d en eau libre sont bien connues et varient, selon les espèces, de 10^{-9} à 2.10^{-9} m^2/s à 25°C. Etant donné ces valeurs la diffusion est généralement négligeable par rapport à la dispersion cinématique, sauf lorsque les vitesses d'écoulement sont très faibles.

3.1.1.4. Dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent pas être dissociées. C'est pourquoi elles sont généralement décrites par une équation unique, loi de diffusion de Fick, avec un coefficient de diffusion commun, $\overline{\overline{D}}$ regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, appelé coefficient de dispersion hydrodynamique :

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L |V| + D^* \\ D_T &= \alpha_T |V| + D^* \end{aligned} \tag{I.35}$$

La variation de la concentration dans le temps et l'espace due uniquement à la dispersion (au sens large) dans un milieu poreux s'écrit alors:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{dispersion}} = \text{div}(\overline{\overline{D}}\ \overrightarrow{\text{grad}}\, C) \tag{I.36}$$

3.2. ADVECTION DISPERSION

3.2.1. Equation d'advection-dispersion

La dérivation de l'équation du transport d'éléments en solution, basée sur la conservation de la matière et tenant compte à la fois des phénomènes d'advection et de dispersion, a été dérivée antérieurement (Ogata 1970, Bear 1972, Freeze et Cherry 1979) avec les hypothèses suivantes : milieu saturé, isotrope, homogène, dans lequel la loi de Darcy est valide. Elle s'écrit :

$$3D:\ L(C) = div(\overline{\overline{D}}\ \overrightarrow{grad}\, C - C\vec{u}) \tag{I.37}$$

$$1D:\ L(C) = \frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial}{\partial x}(u_x C) \tag{I.38}$$

D' : coefficient de dispersion (tenseur en 3D)
C : concentration en solution de l'espèce considérée
u : vitesse moyenne du fluide (dans les pores)

Cette équation aux dérivées partielles, communément appelée ADE (pour "advection-dispersion equation") est la base du traitement du transport. Sous cette forme, des formes voisines ou des formes dérivées, l'ADE est largement utilisée. Sur la figure I.4, la courbe en pointillés représente l'effet de l'advection-dipsersion sur un transport monodimensionnel alors que la figure I.6 représente l'effet du processus d'advection-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.

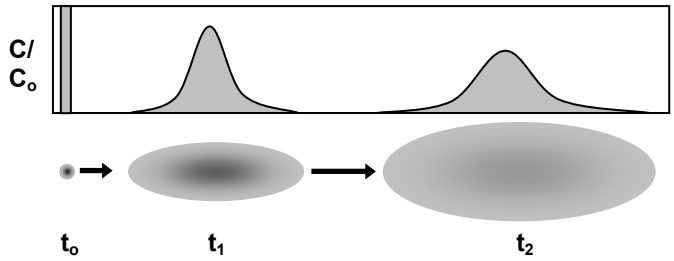


Fig. I.6– Effet du processus d'advection-dispersion sur le comportement d'un panache

3.2.2. Advection versus dispersion

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

$$Pe = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par dispersion}} = \frac{u_x L}{D_L} \tag{I.39}$$

avec *L*, longueur caractéristique du transport et u_x, vitesse moyenne advective.

Lorsque le nombre de Peclet est nul, l'équation d'advection-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 advection l'emporte sur le transport dû à la dispersion. Il a été démontré expérimentalement que les processus de dispersion accompagnent toujours le transport par advection. Néanmoins, dans certains cas, une approximation suffisamment proche du transport du contaminant est donnée lorsque la dispersion est négligée. Par exemple, l'équation d'advection suffit à décrire le transport d'un contaminant dans un aquifère homogène.

3.2.3. Diffusion versus 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 :

$$P_e = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par diffusion}} = \frac{u_x d}{D_d} \tag{I.40}$$

avec d, diamètre moyen des grains du milieu, u_x vitesse moyenne advective et D_d coefficient de diffusion en eau libre.

La courbe expérimentale représentant D_L/D_d versus P_e permet de mettre en évidence l'importance relative de la diffusion et de la dispersion cinématique (cf. Fig. I.7). 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.

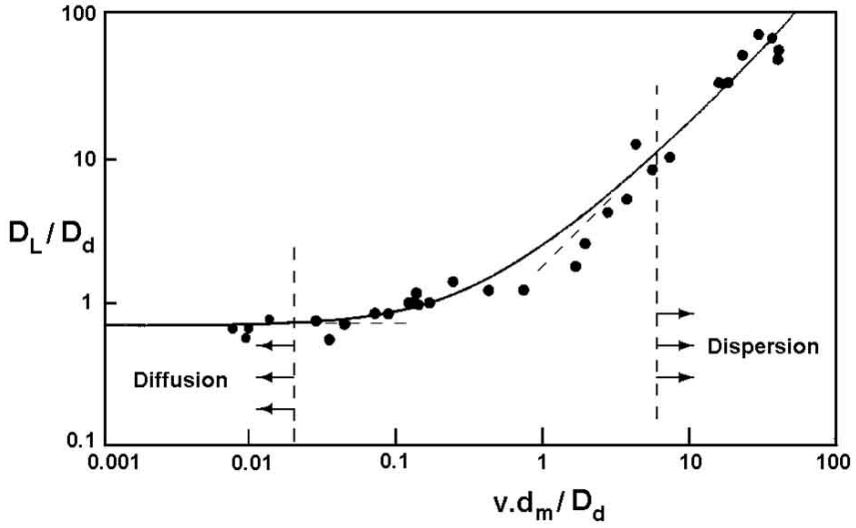


Fig. I.7 –Coefficient de dispersion adimensionnel versus le nombre de Peclet (Perkins et Johnson 1963)

3.3. QUANTIFICATION DES PROCESSUS DE TRANSPORT

3.3.1. Méthodes de résolution de l'équation d'advection-dispersion

L'équation d'advection-dispersion peut être résolue soit par des méthodes analytiques voire quasi-analytiques, soit par des méthodes numériques. Pour obtenir une solution unique de l'équation, il est nécessaire de spécifier les conditions initiales (valeurs des variables étudiées à l'instant t=0) et conditions aux limites (interaction entre le domaine d'étude et son environnement).

Les **méthodes analytiques** nécessitent la résolution de l'équation aux dérivées partielles avec des conditions initiales et limites précises. Ces méthodes sont limitées à des systèmes géométriques simples et généralement à un milieu homogène. Ogata (1961, 1964), Sauty (1980) et van Genuchten (1981)), entre autres, ont fourni des solutions analytiques pour des transports monodimensionnels avec des conditions aux limites du 1er type (Dirichlet), second-type Neumann et 3^{e} type (Cauchy) respectivement. De Josselin de Jong (1958), Fried (1975), Bear (1979), Wilson (1978), Batu (1989), Batu (1993), par exemple, ont présenté des solutions analytiques du transport bidimensionnel. Enfin, Domenico et al. (1985) se sont intéressés au transport multidimensionnel.

Dans certains cas, il peut s'avérer utile d'utiliser une méthode **semi-analytique**. Le problème est d'abord résolu analytiquement dans les domaines des transformées de Fourrier ou de Laplace et la transformée inverse est ensuite calculée numériquement.

Lorsque les méthodes précédentes ont échoué, l'équation d'advection-dispersion doit être résolue numériquement. Le caractère mixte de l'équation avec une dérivée seconde, terme parabolique, exprimant la dispersion et une dérivée première, terme hyperbolique, exprimant l'advection rend sa résolution numérique difficile. Il existe trois grandes techniques numériques :

- **schéma numérique eulérien** : le système d'équations est résolu à l'aide d'un maillage fixe. Les deux principales méthodes numériques correspondantes sont les différences finies et les éléments finis. Ces méthodes sont simples, conservent la masse et sont faciles à mettre en œuvre. Néanmoins, lorsque le transport par advection est le processus de transport dominant, comme c'est le cas dans la majorité des transports de soluté dans les eaux souterraines, ces méthodes entraînent une dispersion numérique excessive et/ou des oscillations. Ces erreurs peuvent être réduites en diminuant les discrétisations spatiale et temporelle (pas de temps et taille des mailles de la grille) mais l'effort de calcul engendré peut être trop important.
- **approche Lagrangienne** : cette méthode emploie une grille mobile ou des coordonnées mobiles dans une grille fixe pour résoudre le système d'équations. La méthode lagrangienne de base est le particle tracking.
- **approche mixte eulérienne-lagrangienne** : l'advection est abordée par une approche lagrangienne alors que la dispersion est résolue par une approche eulérienne. La méthode des caractéristiques (MOC) est une méthode classique correspondant à cette approche.

Le tableau I.6 donne une idée de la multitude des approches utilisées dans la littérature pour résoudre l'équation d'advection-dispersion. Nous allons décrire plus en détails la méthode lagrangienne du suivi de particules (particle tracking) car nous nous en inspirerons dans notre travail.

3.3.2. La méthode du "random walk particle tracking"

Il s'agit d'une approche lagrangienne dans laquelle une masse de soluté est divisée un grand nombre de particules, représentant chacune la même quantité de masse. Le changement de variable, de la concentration du soluté au déplacement de particules, est uniquement une "commodité" et s'appuie sur la relation linéaire existant entre les deux (Dagan, 1982). Les particules se déplacent selon le champ de vitesse locale. La translation est donc déterministe. Dans les modèles bi ou tri dimensionnels, à chaque nœud la probabilité que la particule aille dans une direction donnée est proportionnelle au flux (sortant) dans cette direction. Chaque particule est suivie dans le temps et l'espace et est déplacée depuis son point d'injection jusqu'à la sortie du réseau soit grâce à des sauts de nœuds en nœuds ("particle following"), soit grâce à une suite de déplacements à pas de temps constants.

Il a été montré que l'utilisation de cette technique pour modéliser le transport de soluté est supérieure en précision, efficacité et coût numérique comparativement à des schémas numériques conventionnels, tels que les différences finies ou éléments finis. Cette technique nécessite qu'un nombre suffisant de particules soit lancé tel que les caractéristiques du transport ne changent pas avec une augmentation de ce nombre.

La méthode standard du suivi de particules (particle tracking) ne traite que de l'advection. La dispersion peut être prise en compte en introduisant dans le modèle la notion de marcheurs aléatoires (random-walk). La dispersion est alors traitée comme un phénomène aléatoire qui dévie la particule du trajet déterministe, advectif d'une distance aléatoire. Ce déplacement, dû à la dispersion, suit en fait généralement une loi gaussienne, afin de reproduire le coefficient de dispersion approprié (e.g. (Kinzelbach 1988)).

Méthode	Framework	Références
finite-difference method (FDM)	Eulerian	(e.g. Huyakorn and Pinder 1983, Sun 1996)
finite element method (FEM)	Eulerian	(e.g. Huyakorn and Pinder 1983, Sun 1996)
mixed finite element (MFE) method	Eulerian	(Mosé et al. 1994)
finite-analytical method (FAM)	Eulerian	(Chen and Chen 1984)
total variation diminishing (TVD)	Eulerian	(Harten 1983)
essentially non-oscillation (ENO)	Eulerian	(Harten and Osher 1987)
flux corrected transport (FCT)	Eulerian	(Boris and Book 1973, Zalesak 1979)
streamline upwind (SU)	Eulerian	(Brooks and Hughes 1982)
optimal test function method	Eulerian	(Celia et al. 1989)
multiple cell balance method (MCBM)	Eulerian	(Wang et al. 1986)
upstream weighted (UW) method	Eulerian	(e.g. Leonard 1979)
nodal-integral method (NIM) (= nodal analytic = cell analytic method)	Eulerian	(Elnawawy et al. 1990)
moving points and deforming grid methods	Lagrangian	(O'Neill 1981)
random walk method (RWM)	Lagrangian	(Prickett et al. 1981)
finite cell method	Lagrangian	(Sun 1999)
particle strength exchange method (PSE)	Lagrangian	(Mas-Gallic 1987)
method of characteristics (MOC) *(ex: MOC+FEM / MOC+FDM)*	Eulerian-Lagrangian	(Konikow and Bredehoeft 1978)
modified method of characteristics (MMOC)	Eulerian-Lagrangian	(e.g. Russel and Wheeler 1983, Cheng et al. 1984)
zoomable hidden fine grid method (LEZOOM)	Eulerian-Lagrangian	(Yeh 1990)
localized adjoint method (ELLAM)	Eulerian-Lagrangian	(Celia et al. 1990)
flux-based (modified) method of characteristics	Eulerian-Lagrangian	(Roache 1992)
adaptative pathline-based particle tracking algorithm	Eulerian-Lagrangian	(Bensabat et al. 2000)
modified method of characteristics with adjusted advection (MMOCAA)	Eulerian-Lagrangian	(Douglas and Russel 1982)
characteristic mixed finite element method (CMFEM) = MOC + mixed FEM	Eulerian-Lagrangian	(Yang 1992)
locally conservative Eulerian Lagrangian method (LCELM)	Eulerian-Lagrangian	(Arbogast and Wheeler 1995, Douglas et al. 2000)
hybrid method of characteristics (HMOC)	Eulerian-Lagrangian	(Zheng 1990)
moving finite-elements (MFE)	Eulerian-Lagrangian	(Miller and Miller 1981)
Laplace transform Galerkin (LTG) method		(Sudicky 1990)

Tableau I.6 – Aperçu des méthodes utilisées pour la résolution de l'équation d'advection-dispersion

3.4. EFFET DE L'HETEROGENEITE PHYSIQUE DU MILIEU SUR LE TRANSPORT DE SOLUTE

3.4.1. Effet d'échelle et dispersion

Les dispersivités définissent la longueur caractéristique de mélange du soluté et sont une mesure de l'étalement du panache. Elles sont souvent supposées constantes à travers le milieu. Pourtant, des études ont montré que la dispersivité dépend de l'échelle d'observation. Pour un même site, Pickens et Grisak (1981) obtiennent des valeurs de dispersivité variant selon l'échelle d'observation (cf. tableau I.7).

	Dispersivité longitudinale	Longueur de transport
Essai en laboratoire	0.035 cm	30 cm
Traçage dans 1 puits	3 cm	3,1 m
	9 cm	5 m
Traçage entre deux puits	50 cm	8 m

Tableau I.7 – Récapitulatif des diverses dispersivités mesurées par Pickens et Grisak (1981) pour différentes longueur de transport

Plus généralement, les valeurs de dispersivité varient de 1 à 10 cm au laboratoire et de 1 à plus de 1000 m sur le terrain (Bedient et al. 1999). De nombreuses études ont montré l'effet d'échelle sur la dispersion (Lallemand-Barres et Peaudecerf, 1978 ; Fried 1975, Pickens et Grisak 1981, Gelhar 1986). Gelhar a étudié la dépendance de la dispersivité longitudinale avec l'échelle de plus de 55 sites dans le monde. Ses données montrent une augmentation non linéaire de la dispersivité avec l'échelle (cf. Fig. I.8). Par conséquent la dispersion ne peut pas être décrite précisément par un paramètre constant.

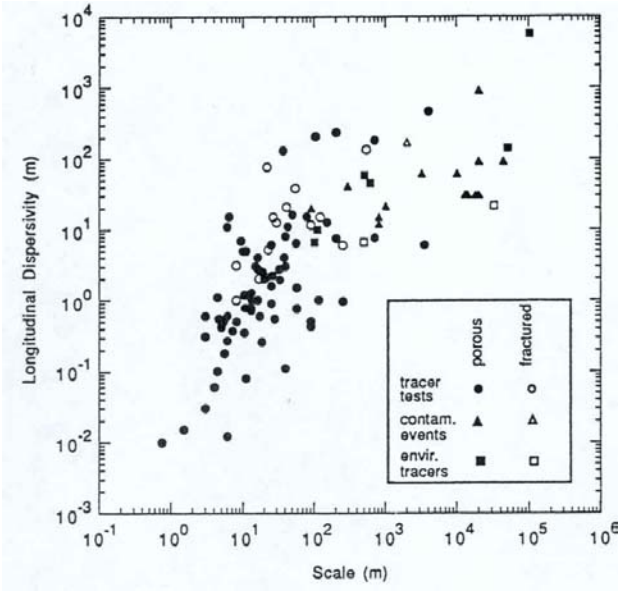


Fig. I.8 – Synthèse des mesures de dispersivité effectuées sur le terrain en fonction de la longueur de transport (Brusseau 1994) d'après (Gelhar et al. 1992)

Comme nous l'avons vu, la dispersion cinématique peut être due aux petites différences de la vitesse du fluide à l'échelle des pores. Mais la variation de la conductivité hydraulique et de la porosité et donc l'hétérogénéité du champ de vitesse à l'échelle de l'aquifère entraîne également un étalement du panache dû à la dispersion. Il s'agit alors de **macrodispersion**. L'hétérogénéité du milieu joue donc un rôle important dans l'effet d'échelle de la dispersion. Au fur et à mesure que l'eau souterraine se déplace dans le milieu elle rencontre de plus en plus de variations de la conductivité et porosité. Ainsi, même si la vitesse moyenne linéaire reste constante, les déviations par rapport à la moyenne, et donc la dispersion cinématique, augmentent. En toute logique, pour de longues distances ou de longs temps de transport, toute l'hétérogénéité du milieu peut avoir été échantillonnée et par conséquent la dispersivité apparente peut atteindre un maximum. Ceci a effectivement été vérifié théoriquement pour une distribution statistique de conductivité hydraulique donnée (Gelhar 1972, Matheron et de Marsily 1980, Dagan 1988). Lorsque la distance de transport est beaucoup plus grande que la longueur de corrélation de l'hétérogénéité, le panache de soluté continue à s'étaler mais la macrodispersion tend vers une constante.

3.4.2. Dispersion asymptotique

L'influence de l'hétérogénéité sur la macrodispersion a été énormément étudiée. Des approches stochastiques, par extension de petites perturbations par exemple, (Dagan 1982, Gelhar et Axness 1983, Dagan 1984, 1989, Rubin 1990, Hsu 1999, 2000) basées sur la loi de Darcy et l'équation d'advection-dispersion ont grandement amélioré la compréhension de la dispersion macroscopique et notamment de ses relations et les propriétés statistiques du champ de perméabilité. Ces théories ont ensuite été confortées par des simulations numériques, notamment par des simulations Monte-Carlo (Ababou et al. 1989, Tompson et Gelhar 1990, Bellin et al. 1992, Jussel et al. 1994, Chin 1997).

Soit $\vec{X}(t)$ la trajectoire d'une particule. Du fait de l'approche stochastique, $\vec{X}(t)$ est également une variable aléatoire. Dans ce contexte, il est possible de définir la trajectoire moyenne du centre de masse d'un panache à partir de l'ensemble des réalisations possibles du champ aléatoire de perméabilité. Comme nous venons de le souligner, l'hétérogénéité entraîne une dispersion due à la variabilité du champ de vitesse, lui même hétérogène. Le tenseur de dispersion est décrit par :

$$D_{ij} = \frac{1}{2}\frac{dX_{ij}}{dt} \tag{I.41}$$

où X_{ij} est le tenseur de covariance du déplacement (ou second moment spatial du panache tel que défini précédemment). Ce tenseur est la somme de deux contributions :

- la dispersion à l'échelle du pore due aux fluctuations locales de la vitesse et à la diffusion moléculaire ;
- la macrodispersion.

A l'échelle macroscopique, l'effet de la dispersion locale -d'un ordre de grandeur de 10^{-2} m^2/s- peut être négligé. La loi de conservation de la masse fournit l'équation d'advection-dispersion macroscopique dans laquelle l'effet de l'hétérogénéité aléatoire du milieu est représenté par le tenseur de dispersion D_{ij} dont la valeur asymptotique est :

$$D_{ij} = 0 \qquad i \neq j \tag{I.42}$$

$$D_{11} = U\lambda\sigma_f^2 \qquad D_{22} = 0 \qquad D_{33} = 0 \tag{I.43}$$

La valeur asymptotique est atteinte pour des trajets supérieurs à 10-20 fois la longueur de corrélation. (Dagan 1984, 1988). Par contre le coefficient d'asymétrie tend vers zéro à long terme indiquant que le panache tend à devenir symétrique.

3.5. BILAN

Dans les milieux souterrains les éléments inertes sont principalement transporté sous l'effet de deux forces : une force liée au gradient moléculaire –diffusion moléculaire- et une force liée au gradient de charge hydraulique -advection. Si la diffusion moléculaire est un phénomène important dans les milieux dans lesquels l'eau stagne ou dans les milieux à faible perméabilité, elle est le plus généralement négligeable. Dans les milieux hétérogènes, les éléments transportés par le flux d'eau subissent une dispersion due à l'hétérogénéité du champ de vitesse à l'échelle du pore (dispersion locale) mais une dispersion encore plus forte due à l'hétérogénéité du champ de vitesse (dispersion macroscopique). L'hétérogénéité physique du milieu influence donc fortement le transport des éléments inertes.

L'équation d'advection-dispersion utilisée pour décrire le transport inerte ne se résout analytiquement que dans de très rares cas. De nombreuses méthodes numériques ont été développées pour modéliser ce transport. D'autre part, les caractéristiques du transport macroscopique inerte en milieu hétérogène ont été étudiées par des méthodes stochastiques. Les modèles stochastiques fournissent notamment des expressions analytiques des moments spatiaux asymptotiques du panache inerte. Ces résultats constituent un des cas limites de notre étude.

4. TRANSPORT DES ELEMENTS SE SORBANT SUR LE MILIEU

Dans cette partie, nous présentons les processus de sorption, leur formulation mathématique, leur incorporation dans l'équation de transport ainsi qu'une synthèse des méthodes développées pour étudier le transport des éléments soumis à de la sorption.

4.1. LES PROCESSUS DE SORPTION

4.1.1. Différents phénomènes (Weber et al. 1991, Fetter 1993)

Les processus de sorption mettent en jeu un grand nombre de phénomènes qui peuvent modifier la distribution des éléments, (notamment les éléments contaminants) entre les différentes phases et les interfaces des systèmes de sub-surface. Les échanges de masse liés à de tels processus influencent le devenir et le transport de beaucoup de substances organiques et inorganiques présentes dans l'eau.

Les différents processus de sorption que nous pouvons définir sont l'adsorption, la chimisorption, l'absorption et les échanges d'ions. Dans l'**adsorption**, l'accumulation d'éléments sorbés est généralement restreinte à la surface ou l'interface entre la solution et le solide. Des cations peuvent être attirés par des régions proches d'une surface minérale argileuse chargée négativement et y restent liés par des forces électrostatiques. De la même façon, des échanges d'anions peuvent avoir lieu sur des sites positivement chargés d'oxydes d'aluminium ou de fer, voire sur des liaisons cassées de minéraux argileux. Il s'agit alors d'**échanges d'ions**. Lorsque le soluté est incorporé sur un sédiment, sol ou surface de roche par une réaction chimique, on parle de **chimisorption**. Enfin, si les particules de l'aquifère sont suffisamment poreuses pour que le soluté y diffuse et se sorbe sur des surfaces intérieures, il s'agit alors d'**absorption**.

Parfois, il s'accumule à l'interface une quantité suffisamment importante de soluté pour former un précipité ou un autre type d'association moléculaire soluté - soluté (polymère, micelle…). Un tel processus diffère des précédents du fait qu'il résulte en la formation d'une nouvelle phase tridimensionnelle distincte. Bien que ces réactions soient toujours classées dans une catégorie séparée (**précipitation**), il faut noter que, en réalité, elles sont précédées par des réactions de sorption.

4.1.2. Différents mécanismes au niveau moléculaire

La sorption met en jeu différents mécanismes au niveau moléculaire résumés dans le tableau I.8 :

- **interaction chimique:** Ce processus met en jeu une énergie de l'ordre de 40kJ/mole au maximum. Il existe des sites préférentiels avec formation de liaisons fortes. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est lent, nécessitant donc une énergie d'activation et est favorisé par une énergie d'activation.
- **interaction physique:** Ce type d'adsorption est caractérisé par la mise en jeu d'une énergie inférieure à 20kJ/mole. Les éléments chimiques sont liés à la surface du minéral par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites privilégiés d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas de franchissement d'une barrière d'activation. On distingue différents types d'interactions :
    - forces associées aux interactions entre les moments dipolaires (molécule polaire orientée - molécule polaire orientée ; molécule polaire – molécule polaire ; molécule polaire - molécule non-polaire) ;
    - forces de dispersion de London- L'interaction tire son origine des fluctuations de densité électroniques au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.
    - liaisons hydrophobes. La force de liaison est amplifiée dans ce cas là.

- **interaction électrostatique** : Ces interactions reposent sur des attractions entre charges électriques et suivent la loi de Coulomb. Ces forces ont une intensité supérieure à celles des interactions physiques et une plus grande portée.

Type d'interaction	Force	Fonction énergie - distance
CHIMIQUE		
Liaison covalente	Très forte	Complexe, mais relativement longue portée
Liaison hydrogène	Très forte	
ELECTROSTATIQUE		
Liaison ionique	Très forte	1/r, portée relativement longue
Ion –dipôle	Forte	$1/r^2$, courte portée
PHYSIQUE		
Dipôle permanent - dipôle permanent Force de Keesom	Modérément forte	$1/r^3$, courte portée
Dipôle permanent – dipôle induit Force d'induction de Debye	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte
Dipôle instantané - dipôle induit Force de dispersion de London	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte

Tableau I.8 – Les mécanismes de sorption au niveau moléculaire

4.1.3. Détermination expérimentale de la sorption

Expérimentalement, la sorption est déterminée en mesurant quelle quantité de soluté peut être adsorbé par un sédiment, un sol ou une roche donnés. Si le processus de sorption est rapide en comparaison de la vitesse du flux, le soluté va atteindre un équilibre avec la phase sorbée. Dans ce cas, ce processus est évalué dans un système à température fixée et peut être décrit par une **isotherme d'adsorption à l'équilibre**. C'est alors une réaction hétérogène rapide. Au contraire, si le processus de sorption est lent par rapport à la vitesse du flux dans le milieu, le soluté et le phase adsorbée ne peuvent pas atteindre un équilibre ; dans ce cas, la réaction, hétérogène et lente, est décrite à l'aide d'un **modèle cinétique**.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques (Ruthveb 1984, Yang 1987). Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des processus d'adsorption.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants.

4.2. MODELES MATHEMATIQUES

4.2.1. Réaction instantanée, équilibre local

Lorsque la réaction de sorption est considérée comme étant instantanée, la concentration de soluté sorbée S et la concentration en solution C sont toujours en équilibre et reliées par une isotherme, déterminée à une température fixée

4.2.1.1. Isotherme linéaire, réaction réversible

Le modèle le plus simple permettant de décrire un phénomène de sorption 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 S est une isotherme linéaire, dans le cas des très faibles concentrations :

$$S = K_d C \tag{I.44}$$

Le coefficient K_d est un coefficient de distribution. Cette isotherme est appropriée pour les phénomènes dans lesquels les énergies de sorption sont uniformes quand la concentration augmente et la charge du sorbant est faible. Cette isotherme suffit à décrire l'absorption de manière approchée voire, dans certains cas, précisément, notamment pour de très faibles concentrations de soluté et pour des solides aux faibles potentiels de sorption. Il est observé par exemple lors de l'absorption de substances hydrophobes sur des particules organiques ou organiquement riches.

4.2.1.2. 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 :

$$A + S \leftrightarrow SA \tag{I.45}$$

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

$$K_L = \frac{[SA]}{[A][S]} \tag{I.46}$$

La quantité d'adsorption maximale en monocouche s'écrit :

$$S_{\max} = [SA] + [S] \tag{I.47}$$

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

$$S_{\max} = [SA]\left(1 + \frac{1}{K_L \cdot [A]}\right) \tag{I.48}$$

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

$$[SA] = \frac{S_{\max}}{\left(1 + \frac{1}{K_L \cdot [A]}\right)} \tag{I.49}$$

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

$$S = S_{\max} \frac{K_L C}{(1 + K_L C)} \tag{I.50}$$

Nous voyons que la sorption est directement proportionnelle à S_{max}. La figure I.9(a) 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.

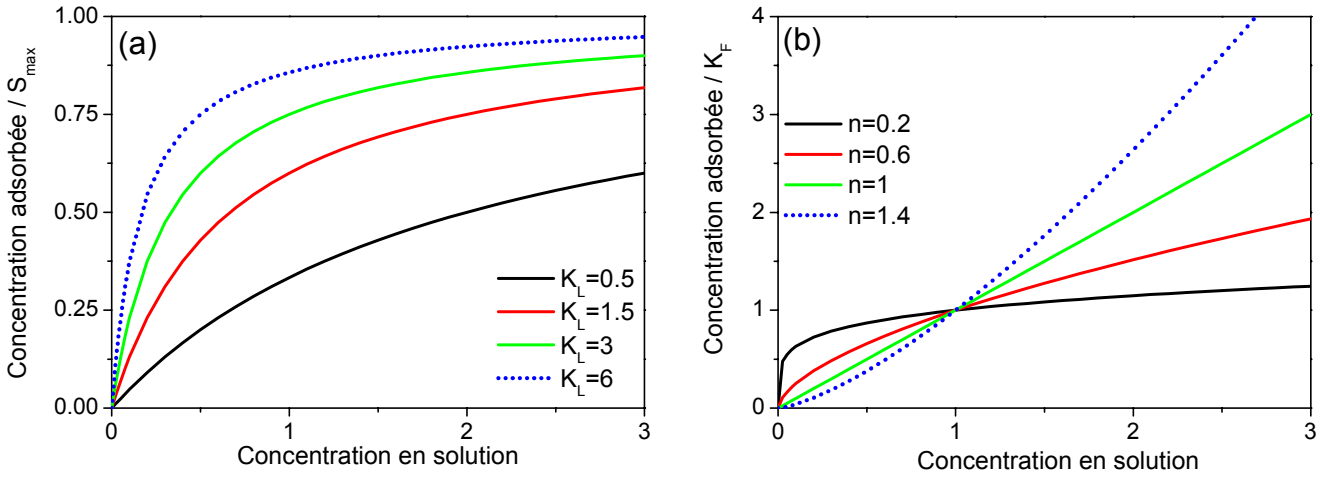


Fig. I.9 – Concentration adsorbée vs la concentration en solution en fonction de la valeur des paramètres pour l'isotherme de Langmuir (a) et l'isotherme de Freundlich (b)

4.2.1.3. Isotherme non linéaire de Freundlich

L'isotherme de Freundlich 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 de sorption 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 :

$$n\mathrm{A} + \mathrm{S} \leftrightarrow \mathrm{SA_n} \tag{I.51}$$

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

$$K_L' = \frac{[SA_n]}{[A]^n [S]} \tag{I.52}$$

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

$$S_{\max} = [SA_n]\left(1 + \frac{1}{K_L' \cdot [A]^n}\right) \tag{I.53}$$

Soit la relation

$$[SA_n] = \frac{S_{max} \cdot K_L' \cdot [A]^n}{(1 + K_L' \cdot [A]^n)} \quad \text{(I.54)}$$

Si $[A]^n \cdot K_L' << 1$, nous pouvons simplifier l'équation(I.54) :

$$[SA_n] = S_{max} \cdot K_L' \cdot [A]^n = K_F [A]^n \quad \text{(I.55)}$$

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

$$S = K_F C^n \quad \text{(I.56)}$$

avec K_F constante positive qui se rapporte à la capacité de la sorption, et *n*, coefficient de Freundlich 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 I.9(b) 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 (Bornemisza et Llanos 1967, de Haan et al. 1987, Adhikari et Singh 2003) et composés organiques, notamment les pesticides (Calvet et al. 1980, Senesi et al. 1994, 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.

Nous avons dit en début de paragraphe que ce modèle est largement utilisé. Nous devons souligner que ceci n'est valable que pour l'hydrogéologie. En effet, les chimistes connaissent à peine cette isotherme et ne l'utilisent pas. Cette isotherme est intéressante en hydrogéologie car elle s'applique à de faibles concentrations, ce qui est souvent le cas dans les milieux naturels et est vérifiée dans les expériences de batch effectuées sur échantillon.

4.2.2. Cinétique de sorption

Tous les modèles précédents reposaient sur l'hypothèse que la vitesse de changement de concentration due au processus de sorption était beaucoup plus importante que les variations dues à une autre cause et que la vitesse du flux était suffisamment lente pour que l'équilibre puisse être atteint. Quand ce n'est pas le cas, un modèle cinétique est plus approprié. Nous considérons uniquement les modèles réversibles dans lesquels la vitesse de réaction dépend de la quantité déjà adsorbée.

4.2.2.1. Modèle linéaire

Le modèle linéaire s'écrit :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 C - k_2 S \quad \text{(I.57)}$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha (K_d C - S) \quad \text{(I.58)}$$

avec α, constante de cinétique chimique de l'adsorption linéaire (en temps^{-1})

Ce modèle a été utilisé pour décrire la sorption de pesticides et de quelques éléments organiques (Nkedi-Kizza et al. 1983).

4.2.2.2. Modèle d'adsorption bilinéaire ou cinétique de Langmuir

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

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha\left(S_{\max} \frac{K_L.C}{1+K_L.C} - S \right) \tag{I.59}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha\left(K_L.C(S_{\max} - S) - S\right) \tag{I.60}$$

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

4.2.2.3. 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.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha\left(K_F.C^n - S\right) \tag{I.61}$$

Ce modèle a été utilisé avec des valeurs de *n* inférieures à 1 (Fiskell et al. 1979, Gaston et Locke 1994, Selim et al. 1996). La figure I.10 présente l'évolution de la concentration en solution dans le temps pour une sorption cinétique non linéaire.

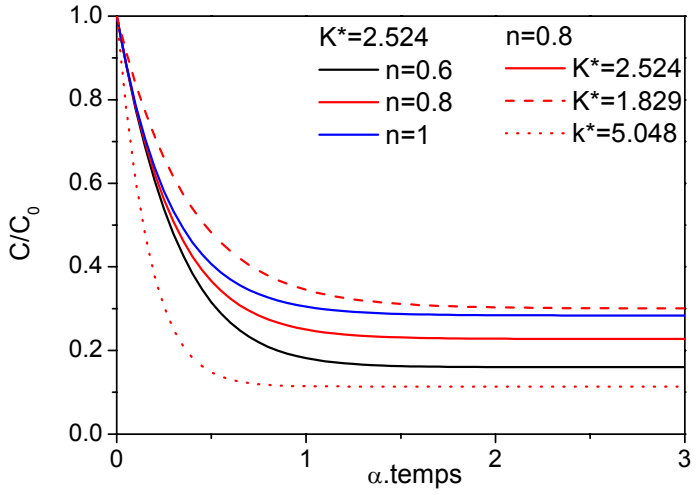


Fig.10 - Evolution de la concentration dans le temps selon une cinétique de Freundlich ($K^*=(R-1).C_0^{n-1}$)

4.2.2.4. Modèle "deux sites"

Dans certaines études, un modèle avec deux compartiments de sorption est utilisé pour décrire un processus de sorption cinétiquement contrôlée. Dans cette approche, la sorption est gouvernée par deux vitesses de réactions correspondant chacune à un domaine distinct de sorption. Souvent, on fait l'hypothèse que la vitesse de réaction de l'un des deux domaines est si rapide que la réaction peut être considérée comme instantanée. Cette approche a été développée pour des systèmes chromatographiques et ensuite utilisée pour décrire les processus de sorption dans les milieux souterrains (cf. Brusseau et Rao 1990 pour une revue). Nous ne l'utiliserons pas dans cette étude.

4.3. HETEROGENEITE CHIMIQUE : VARIABILITE SPATIALE DES PROCESSUS DE SORPTION

Du fait de l'hétérogénéité physique et minéralogique du milieu, il est logique de penser que l'affinité de sorption est également spatialement variable. Plusieurs études de terrain ont montré que c'était effectivement le cas (e.g. Pickens et Grisak 1981, Mackay et al. 1986, Roberts et al. 1986, Robin et al. 1991). Cette variabilité peut alors être une cause de non idéalité du transport. Considérons par exemple un milieu poreux composé de différentes couches, chacune ayant des affinités de sorption différentes mais la même conductivité hydraulique. Si l'on injecte du soluté simultanément dans toutes ces couches, les fronts de soluté avancent à des vitesses différentes dans chaque couche du fait des variations du coefficient de retard. A un point situé en aval du point d'injection, une augmentation de la dispersion sera observée.

L'affinité de sorption K est une fonction des caractéristiques chimiques du soluté et de la matrice solide, ainsi que de l'environnement du système. Pour un constituant chimique donné, sa valeur peut être influencée par des paramètres tels que la disponibilité de sites d'adsorption (surface du milieu), la teneur en éléments organiques, la composition minérale du milieu, la présence d'autres ions entrant en concurrence sur les mêmes sites d'adsorption, le pH, la température pour n'en citer que quelques uns. Dans les milieux réels, on peut toutefois s'attendre à une variation spatiale à la fois de la conductivité hydraulique et de l'affinité de sorption. L'existence et la nature des corrélations entre ces deux paramètres peuvent avoir beaucoup d'importance. De nombreux auteurs proposent une corrélation négative entre la conductivité hydraulique et l'affinité de sorption. Cette corrélation peut être interprétée en terme de leur influence sur la vitesse réelle du soluté, égale à la vitesse du fluide divisée par le coefficient de retard. Plus l'affinité de sorption est importante, plus le retard est grand. Par conséquent, dans une zone à haute conductivité la vitesse du fluide sera grande et, puisque l'affinité de sorption sera faible, le retard sera également faible et donc la vitesse réelle du soluté ne sera pas beaucoup plus faible que celle de la vitesse du fluide. A l'inverse, dans une zone à faible conductivité hydraulique, la vitesse du fluide sera faible. Etant donnée la corrélation négative précédemment exprimée, l'affinité de sorption sera importante, et donc le coefficient de retard aussi. La vitesse réelle sera donc significativement plus faible que la vitesse du fluide. Ainsi, selon la valeur de la vitesse du fluide, ce comportement peut entraîner de plus grandes variations entre les vitesses retardées et donc augmenter l'étalement du panache. Par ailleurs, en terme de mécanismes, la sorption dépend de la surface réactive. Or, de grandes surfaces réactives spécifiques entraînent une plus grande capacité de sorption mais aussi une plus faible perméabilité.

Les études conduites sur les sites de Cape Cod et Borden relient la taille des grains de l'aquifère au coefficient de distribution. Robin et al. (1991) ont trouvé des faibles corrélations négatives entre les coefficients de distribution du strontium et la conductivité hydraulique des aquifère sableux de Borden. Les mesures effectuées par Bishop et al. (1990) des coefficients de distribution du trichloréthylène et perchloréthylène sur des sédiments alluviaux situés dans l'Est de la vallée du Livermore en Californie montrent également ce type de corrélation.

Afin de rendre compte de l'hétérogénéité chimique du milieu, l'affinité de sorption peut donc être également considérée comme un variable aléatoire, spatialement corrélée et éventuellement corrélée avec la conductivité hydraulique.

4.4. SORPTION ET TRANSPORT

Dans l'équation de transport des éléments, les phénomènes de sorption rajoutent un terme source et nous pouvons donc écrire la variation de la concentration en solution sous la forme suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) - \frac{\rho_s}{\phi}\frac{\partial S}{\partial t} \tag{I.62}$$

avec ici *S,* la masse d'éléments sorbés par unité de masse du solide (g/kg), *C,* la concentration en solution (g/m^3), ρ_s, la masse volumique du milieu poreux et ϕ, la porosité.

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 :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dC}\frac{\partial C}{\partial t} \tag{I.63}$$

L'équation gouvernant le transport (I.62) peut donc être modifiée sous la forme:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial C}{\partial t}\left(1 + \frac{\rho_s}{\phi}\frac{dS}{dC}\right) = L(C) \\ &S = f(C) \end{aligned} \tag{I.64}$$

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

$$R = 1 + \frac{dS}{dC}\frac{\rho_s}{\phi} \tag{I.65}$$

4.4.1. Sorption linéaire instantanée

4.4.1.1. Equation régissant le transport

L'isotherme linéaire est particulièrement attrayante pour la modélisation du devenir et du transport des contaminants : en effet, elle réduit considérablement la complexité mathématique du modèle. Dans l'hypothèse de l'équilibre local, dans le cas particulier de réactions instantanées, réversibles pour lesquelles l'utilisation d'une telle isotherme linéaire est cohérente, l'équation d'advection-dispersion est simplement modifiée en incorporant un facteur de retard constant, coefficient multiplicateur de la porosité qui modifie la vitesse apparente du déplacement. Elle devient simplement dans le cas d'un milieu 1D homogène saturé à porosité constante :

$$R_0 \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U\frac{\partial C}{\partial x} \tag{I.66}$$

avec D_0 : coefficient dispersion locale, U : vitesse de pore du fluide et le coefficient de retard R_0 constant:

$$R_0 = 1 + K_d \frac{\rho_s}{\phi} \tag{I.67}$$

4.4.1.2. Transport en milieu homogène

Dans un milieu homogène, le transport d'un élément soumis à sorption linéaire à l'équilibre, appelé cas idéal précédemment, est dominé par l'advection et la forme initiale du panache n'est pas modifiée. Les caractéristiques du transport d'un tel soluté réactif peuvent être simplement dérivées de celles d'un soluté inerte, en y intégrant un retard uniforme, R_0. Le tableau I.9 résume les caractéristiques du transport obtenu.

	Advection pure	Advection - dispersion
Retard de masse	$R_m(t) = R_0$	$R_m(t) = R_0$
Retard de vitesse	$R_V(t) = R_0$	$R_V(t) = R_0$
Retard de temps d'arrivée	$R_T(x) = R_0$	$R_T(x) = R_0$
Coeff. de dispersion longitudinale	$D_{eff}(t) = 0$	$D_{eff}(t) = D_0 / R_0$
Coefficient d'asymétrie	$\beta(t) = 0$	$\beta(t) = 0$

Tableau I.9 – Caractéristiques du transport d'un soluté soumis à une sorption linéaire à l'équilibre en milieu homogène (cas idéal).

4.4.1.3. Transport en milieu hétérogène

L'hétérogénéité physique du milieu ne modifie pas le comportement des moments spatiaux d'ordre zéro et un d'un panache de soluté soumis à une sorption linéaire à l'équilibre. Le coefficient de dispersion macroscopique effectif est lui simplement la somme de la contribution de la dispersion à l'échelle du pore et de celle de l'hétérogénéité.

$$D_{eff} \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{D_0}{R_0} + \frac{\lambda \overline{U} \sigma^2}{R_0} \tag{I.68}$$

Il y a donc un fort impact de l'hétérogénéité du milieu sur le transport de soluté. Ceci s'explique simplement par le fait que le coefficient de retard ne dépend que de l'affinité de sorption et est indépendant de la concentration du soluté. Chrysikopoulos et al. (1990) se sont intéressés à l'effet sur le transport d'une variation spatiale du coefficient de retard dans un milieu physiquement homogène. Bellin et al. (1993, 1995) ainsi que Chrysikopoulos et al. (1992) ont étudié le transport d'un soluté soumis à une sorption linéaire à l'équilibre dans le cas d'un milieu chimiquement et physiquement hétérogène. Bellin et al. (1993) ont étendu l'analyse stochastique de Dagan (1984) au cas du transport de soluté réactif, en considérant les facteurs de retard et les conductivités hydrauliques comme des variables aléatoires avec éventuellement des corrélations entre les deux types d'hétérogénéités, et ont dérivé des solutions analytiques de l'équation du transport. La variabilité spatiale du coefficient de retard n'a pas d'influence sur la dispersion transverse mais a un large impact sur la dispersion longitudinale.

La sorption linéaire à l'équilibre ne fournit pas un modèle de prédiction satisfaisant car de nombreuses études expérimentales de transport réactif montrent des résultats différents de ce que prédit cette théorie. En réalité, une des hypothèses –équilibre local, isotherme linéaire, réaction réversible- de cette théorie est violée. C'est pourquoi de nombreux autres modèles ont été proposés.

4.4.2. Méthodes développées pour l'étude du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu et brefs résultats

4.4.2.1. 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 :

$$R_L(C) = 1 + \frac{S_{\max} \cdot K_L}{(1 + K_L C)^2} \frac{\rho_s}{\phi} \tag{I.69}$$

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

$$R_F(C) = 1 + \frac{\rho_s}{\phi} n K_F C^{n-1} \tag{I.70}$$

La figure I.11 montre l'évolution du coefficient de retard en fonction de la concentration en solution.

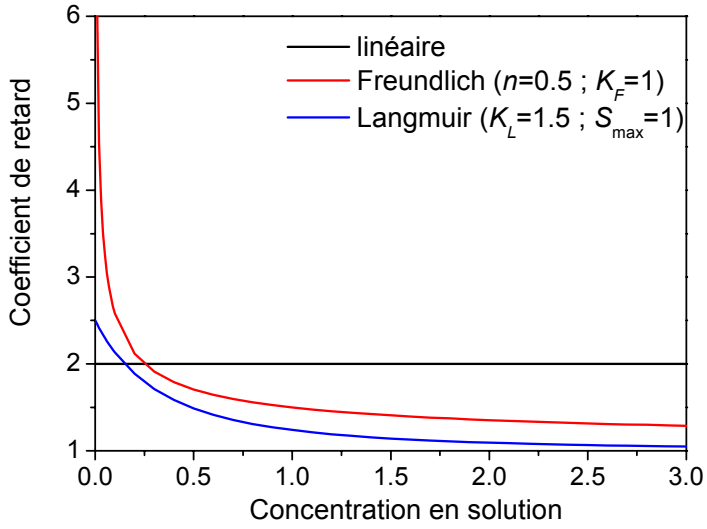


Fig. I.11 – Evolution du coefficient de retard local en fonction de la concentration en solution pour trois types d'isothermes.

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).

Un nombre assez considérable de publications est consacré au transport des solutés obéissant à des isothermes de sorption non linéaires (cf. tableau I.10). Dans les études antérieures, des solutions analytiques et semi-analytiques des moments et courbes de restitution (Berglund et Cvetkovic 1996, Jaekel et al. 1996, Vereecken et al. 2002) ou des ondes progressives (van der Zee 1990, Van Duijn et Knabner 1992, Van Duijn et al. 1993, Bosma et van der Zee 1993b, Grundy et al. 1994) ont été dérivées pour des milieux simplifiés. Ces solutions ne peuvent être appliquées que pour un nombre restreint de cas car elles sont contraintes par leurs conditions aux limites et des hypothèses limitées sur l'hétérogénéité du champ et les conditions de réaction. Les approches numériques sont plus rares.

Bosma et van der Zee (1993a) ont utilisé une méthode mixte eulérienne-lagrangienne pour résoudre le transport d'un soluté subissant une sorption non linéaire : la partie advective est résolue à l'aide d'une méthode lagrangienne de suivi de particules (particle-tracking) alors que la dispersion est obtenue par une méthode eulérienne de différence-finie. Cette procédure nécessite la transformation des concentrations des particules en concentrations sur la grille. Abulaban et al. (1998), Abulaban et Nieber (2000), Bosma et al. (1996) et Tompson (1993) ont modélisé le transport de soluté obéissant à des isothermes de sorption non linéaires en utilisant une méthode lagrangienne de suivi de particules modifiée. Du fait de la nonlinéarité de la réaction, l'intensité de la sorption est dépendante de la concentration de soluté en solution. Dans le problème du suivi de particules cette condition se traduit par le fait que la probabilité qu'une particule représentant le soluté soit adsorbée dépend de la densité locale de particules et donc de la position des autres particules. Les déplacements des particules sont donc fortement dépendants. Les particules doivent donc être lancées toutes ensemble et suivies simultanément dans le système.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'isotherme de Freundlich, plus communément adoptée pour décrire les processus de sorptions non linéaires. Nous reviendrons sur les résultats publiés dans la littérature concernant l'effet de la non linéarité sur le transport lorsque nous discuterons nos propres résultats. Globalement, il a été montré que les isothermes non linéaires donnent généralement de meilleurs résultats pour la représentation des effets des processus de sorption sur le transport de contaminant. Du fait de la non linéarité , les courbes de restitution ont des fronts plus abrupts, de plus longues queues de restitution et le retard du centre de masse est variable (Weber et al. 1991).

	transport	dim.	hétérogénéité physique	isotherme	hétérogénéité chimique	CI	méthode	caractérisation du transport
(Abulaban et al. 1998)	advection dispersion	2D	homogène	Freundlich (0,5<n<1)	homogène	pulse	RWPT	BTC et moments spatiaux
(Abulaban et Nieber 2000)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (0,5<n<1)	k lognormal corrélation K-k	pulse	RWPT	BTC + moments spatiaux
(Berglund et Cvetkovic 1996)	advection	3D	K lognormale, corrél. exponentielle anisotrope	Langmuir, Freundlich, Toth….	homogène	C en solution	solution (semi) analytique	déplacement du panache, temps "d'épuration"
(Bosma et al. 1996)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n<1)	k lognormal corrélation K-k	C en solution	homogène:analyse asymptotique / hétérogène: RWPT	1er & 2nd moments spatiaux
(Bosma et van der Zee 1992)	advection dispersion	1D	stratifié	Freundlich (n<1)	?	?	Ondes progressives	?
(Bosma et van der Zee 1993a)	advection dispersion	1D	homogène	Freundlich (n<1)	k normal, corrél. exponentielle isotrope	continu	FD Crank-Nich.+Newton-Raph. iteration+ méthode des moments	effet de l'hétérogénéité sur la forme du front, sa vitesse et sa variance
(Bosma et van der Zee 1993b)	advection dispersion	1D	homogène	Freundlich n<1, cinét. 1er ordre	homogène	continu	solution analytique "ondes progressives s"	approximation des fronts et BTC
(Bosma et van der Zee 1995)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n<1)	k lognormal, corrél. exponentielle isotrope	continu	méthode Eulérienne-lagrangienne, Monte-Carlo	moments spatiaux
(Grundy et al. 1994)	advection dispersion	1D	homogène	Freundlich (n<2) Langmuir	homogène	pulse	Approche asymptotique self similaire	Comportement à long terme
(Jaekel et al. 1996)	advection dispersion	1D	homogène	Freundlich (n<1)	homogène	pulse	analyse asymptotique	BTC, comportement asymptotique
(Severino et al. 2000)	advection	3D	K lognormale, corrél. anisotrope	Freundlich (n<1)	homogène	Heaviside	solution analytique en 1D + approche lagrangienne	moments temporels (-> R et dispersivité équivalents) et BTC moyenne
(Sheng et Smith 1999)	advection	1D	homogène	Freundlich Langmuir	homogène	continu / Heaviside	analyse analytique	solutions analytiques pour les équations hyperboliques de 1er ordre
(Tompson 1993)	advection dispersion	3D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n=0,5) Langmuir	k (log)normal corrélation K-k	pulse	RWPT	BTC, moments spatiaux, retards
(van der Zee 1990)	advection dispersion	?	homogène	equ.linéaire cinét. non linéaire	Deux sites	continu	solution analytique "ondes progressives s"	Solutions analytiques d'ondes progressives
(Van der Zee et Van Riemsdijk 1987)	?	?	hétérogène	non linéaire	k lognormal corrélation K-k	?	?	Formes des fronts non-fickiens front de concentration moyen
(Vereecken et al. 2002)	advection dispersion	1D	homogène	Freundlich (n<1)	homogène	pulse	analyse asymptotique	Comportement asymptotique de la BTC et des moments temporels

Tableau I.10 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre

4.4.2.2. Cinétique linéaire

Des études de terrain et de laboratoire ont également suggéré que les processus de sorption étaient cinétiquement contrôlés (Nkedi-Kizza et al. 1983, Goltz et Roberts 1986, Roberts et al. 1986, Garabedian et al. 1988, Ptacek et Gillham 1992, Vereecken et al. 1999a).

De nombreux modèles mathématiques ont été développés pour étudier les processus de sorption linéaire cinétiquement contrôlés. Le tableau I.11 donne une idée des travaux effectués sur l'effet d'une sorption cinétique linéaire sur le transport de soluté. Des solutions analytiques et semi-analytiques avec des applications limitées ont été dérivées : Cvetkovic et Dagan (1994), Cvetkovic et Shapiro (1991), Dagan et Cvetkovic (1993) et Rubin et al. (1997) ont utilisé une approche lagrangienne ; Espinoza et Valocchi (1997), Hu et al. (1995), Huang et Hu (2001), Reichle et al. (1998) et Xu et Brusseau (1996) ont appliqué une approche par perturbations. Vereecken et al. (2002) ont analysé le comportement asymptotique du panache de soluté et Liu et al. (2000) ont appliqué la technique "generalized integral transform". L'algorithme du suivi de particules a été modifié pour traiter des réactions cinétiques de sorption. De nombreuses méthodes ont été développées pour incorporer analytiquement les effets de la cinétique de sorption dans les modèles de suivi de particules. Pour formuler les cinétiques de sorption, Selroos et Cvetkovic (1992) ont résolu l'équation de conservation de la masse et l'équation cinétique appropriées à une ligne de courant donnée dans le domaine de Laplace alors que Hassan et al. (1997, 1998), Michalak et Kitadinis (2000), Mishra et al. (1999), Quinodoz et Valocchi (1993) et Valocchi et Quinodoz (1989) ont modélisé le processus de sorption par un processus stochastique dans lequel les particules sont alternativement en phase liquide et sur la phase solide. Dans ce cas, Parzen (1962) a en effet montré que le processus stochastique de sorption est équivalent à une chaîne de Markov, homogène continue dans le temps, à deux états d'espaces. Cette chaîne est totalement définie par les probabilités de transition entre toute combinaison de deux états. Van Kooten (1996) a également utilisé la nature stochastique du processus cinétique d'ordre 1 pour déterminer une solution analytique de la sorption cinétique, incorporée ensuite dans un code numérique de transport. Ces méthodes ne peuvent pas être combinées avec les méthodes tenant compte de la non linéarité de la sorption décrites précédemment car l'hypothèse sous-jacente des méthodes traitant de la cinétique est la linéarité du processus de sorption.

4.4.2.3. Cinétique non linéaire

Le nombre d'études consacrées au transport de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire sont beaucoup plus rares. Le tableau I.12 répertorie les études que nous avons trouvées dans la littérature.

Les solutions approximatives analytiques s'intéressent principalement à la vitesse du front et à la forme des ondes progressives (van der Zee 1990, Simon et al. 1997). Serrano (2003) présente des solutions analytiques approximatives de la distribution spatio-temporelle par une méthode de décomposition en séries et Jaekel et Vereecken (2002) ont analysé le comportement du panache de soluté par une méthode asymptotique. Les approches numériques sont uniquement eulériennes (Bajracharya et Barry 1993, Brusseau 1995, Srivastava et Brusseau 1996). Seule l'étude de Strivastava et Brusseau (1996) associe l'effet de l'hétérogénéité du milieu à celui de la réaction de sorption mais elle ne présente pas de paramètres effectifs.

	processus de transport	dim.	hétérogénéité physique	hétérogénéité chimique	Conditions initiales	Méthode de résolution	caractérisation du transport
(Valocchi 1989)	advection	1D	homogène	homogène	pulse / continu	RWPT sorption = stochastique	BTC
(Cvetkovic et Shapiro 1990)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope / stratifié	α, k aléatoires, corrélés avec K	pulse	analyse stochastique, approche lagrangienne, domaine de Laplace	BTC, expressions analytiques du flux de masse à *x* donné
(Selroos et Cvetkovic 1992)	advection	2D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope	homogène	pulse	RWPT ; Lagrangian (streamline + Laplace)	BTC, temps d'arrivée
(Dagan et Cvetkovic 1993)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope		pulse	approche lagrangienne	expression analytique des 3ers moments spatiaux + qques résultats asymptotiques
(Quinodoz et Valocchi 1993)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	RWPT (sorption = stochastique)	expression analytiques des trois premiers moments spatiaux
(Burr et al. 1994)	advection dispersion	3D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse	algorithme LTG	1^{er} et 2^{nd} moments spatiaux, retard en vitesse, retard en temps d'arrivée
(Cvetkovic et Dagan 1994)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	approche lagrangienne	moments spatiaux et temporels
(Hu et al. 1995)	advection (dispersion)	3D/ 2D	K lognormale, corrélation isotrope, dispers. anisotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse + S initial	approche stochastique eulérienne	distribution spatiale + 1^{er}, 2^{nd} et 3^{e} moments spatiaux
(Xu et Brusseau 1996)	advection dispersion	1D	homogène	aléatoire	Cinit et S init non nuls	semi-analytique : transformation Laplace, petites perturbations	distributions spatiale et temporelle
(van Kooten 1996)	advection dispersion	3D	K hétérogène, dispersivité hétérogène	homogène	Cinit et S init non nuls / continue	analyse stochastique	expressions analytiques de C et S
(Espinoza et Valocchi 1997)	advection dispersion	1D	homogène	distribution des sites réactifs selon Bernouilli	pulse	approche par petites perturbations aléatoires	expressions analytiques des moments spatiaux
(Hassan et al. 1997)	advection dispersion	2D	fractal	k fractal, corrélation K-k	pulse	FD + RWPT	distribution spatiale + 1^{er}, 2^{nd} et 4^{e} moments spatiaux
(Rubin et al. 1997)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	semi-analytique : transformation Laplace,approche lagrangienne	moments temporels
(Reichle et al. 1998)	advection dispersion	?	double porosité, coeff. variable, vitesse homogène	α et k variables, corrélations	pulse	approche par perturbation	paramètres effectifs:vitesse, dispersion, skewness

(Hassan et al. 1998)	advection dispersion	2D	K fractal, porosité fractale corrélée à K	k fractal, corrélation K-k	pulse	RWPT	moments spatiaux
(Fiori et Bellin 1999)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle ou gaussienne, anisotrope	homogène	pulse	analyse non-ergodique de 1er ordre ; approche lagrangienne	
(Mishra et al. 1999)	advection	1D	homogène	alpha et k variables, corrélations	pulse	"recursion formulation"	BTC
(Vereecken et al. 1999b)	advection dispersion	1D	homogène	1 site / 2 sites	pulse	analyse asymptotique	relations analytiques entre la pente de log(BTC) et paramètres du milieu
(Liu et al. 2000)	advection dispersion	1D	U, D fonctions de x et t	paramètres chimiques variables dans l'espace	?	technique généralisée de transformation d'intégrale	BTC
(Michalak et Kitanidis 2000)	advection dispersion	2D	homogène	homogène	pulse avec ou sans soluté déjà adsorbé	RWPT	1^{er} et 2^{nd} moments spatiaux
(Huang et Hu 2001)	advection dispersion	2D	double porosité / K lognormale, corrélation gaussienne isotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse	approche eulérienne par perturbation , de 1^{er} ordre, non locale	distribution spatiale, moments spatiaux
(Sanchez-Vila et Rubin 2003)	advection dispersion	2D/ 3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope / flux radial ou longitudinal	k aléatoire, corrélation K-k		approches déterministe et stochastique	moments temporels, moments conditionnels

Tableau I.11 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique linéaire

	transport	dim.	hétérogénéité physique	Chimie	CI	méthode	caractérisation du transport
(Bajracharya et Barry 1993)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique S-shape / Cinétique Freundlich / 2 sites	continu	mixing cell	C(x,t)
(Brusseau 1995)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique Freundlich + transformation + deux sites		Différence finies Crank Nicholson	Courbes de restitution
(Jaekel et Vereecken 2002)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique Freundlich, désorption non linéaire	pulse	Analyse asymptotique	Vitesse, queue BTC…
(Serrano 2003)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique Freundlich non réversible / équilibre Freundlich / équilibre Langmuir / cinétique linéaire / cinétique non linéaire	pulse	Décomposition analytique	C(x,t)
(Simon et al. 1997)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique Freundlich (0<n<1) / Cinétique Langmuir	continu	solution analytique des ondes progressives	vitesse asymptotique du front et forme des ondes progressives
(Srivastava et Brusseau 1996)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle anisotrope + double porosité	Equilibre linéaire / Cinétique linéaire / équilibre Freundlich / cinétique Freundlich + 2 sites	fini	MMC + technique de Galerkin	moments spatiaux, moments temporels, BTC
(van der Zee 1990)	advection dispersion	1D	homogène	Cinétique Freundlich (0<n<1) / cinétique Langmuir + 2 sites	continu	solution analytique des ondes progressives	Position du front, épaisseur du front

Tableau I.12 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire

4.5. BILAN

Nous nous sommes intéressés aux processus de sorption car ils influencent le devenir des métaux lourds et de nombreux pesticides dans les milieux souterrains. Les processus de sorption représentent une grande variété de mécanismes au niveau moléculaire. Nous avons présenté les principales relations exprimant la masse de soluté sur la phase solide en fonction de la masse en solution généralement utilisées dans la modélisation du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu. Si les réactions sont instantanées, la relation est une isotherme sinon c'est une équation cinétique. Un terme de variation de la masse adsorbée sur la phase solide peut être ajouté dans l'équation d'advection-dispersion pour prendre en compte les processus de sorption. Si les relations linéaires entre la masse sur la phase solide et la masse en solution facilitent le traitement mathématique, il a été montré qu'elles ne permettent pas de décrire de façon satisfaisante le transport des contaminants. Des études ont montré que les processus de sorption sont plutôt non linéaires et/ou cinétiquement contrôlés. Nous avons fait le bilan des publications disponibles dans la littérature concernant ces types de transport.

5. PROBLEMATIQUES DE LA THESE

Cette synthèse bibliographique nous a permis de souligner les points suivants.
(1) Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une forte hétérogénéité. Nous pouvons les décrire par une approche géostatistique dans laquelle la conductivité hydraulique est considérée comme une variable aléatoire spatialement corrélée.
(2) Le transport des contaminants dans les milieux poreux souterrains est le résultat du couplage de processus physiques et (bio)géochimiques dont les équations de comportement à l'échelle locale sont relativement bien connues.
(3) Les phénomènes de transport de masse peuvent être décrits par l'équation d'advection dispersion, qui doit être dans la plupart des cas résolue numériquement. L'hétérogénéité du milieu entraîne une forte dispersion des éléments.
(4) Les processus de sorption concernent les métaux lourds et de nombreux pesticides. Nous avons présenté les réactions chimiques locales qui les décrivent. Une simple relation linéaire entre la masse en solution et la masse sur le solide ne suffit pas à décrire le transport. Il a été suggéré qu'une relation non linéaire et/ou cinétique fournit de meilleurs résultats.

Le transport de contaminants dans les milieux souterrains résulte donc de l'interaction de processus physico-chimiques avec l'hétérogénéité du milieu. Lorsque l'on tient compte de l'hétérogénéité, les équations macroscopiques du transport doivent être déduites en appliquant les méthodes de changement d'échelle. Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons au transport des éléments subissant une sorption cinétique non linéaire. La figure I.12 résume la problématique. Nous cherchons à comprendre le couplage transport physique – réaction de sorption non linéaire cinétiquement contrôlée dans les milieux hétérogènes. En particulier, nous recherchons les lois du transport macroscopique. Les questions auxquelles nous souhaitons répondre sont les suivantes :

- Quel est l'effet couplé de l'hétérogénéité physique et de la réactivité chimique sur les caractéristiques macroscopiques du transport ?
- Est-il possible de définir un milieu macroscopique homogène équivalent ou des paramètres macroscopiques représentatifs du transport?
- Est-il possible de distinguer les effets de l'hétérogénéité physique de ceux de la réactivité chimique ?

Dans ce type de transport réactif, la complexité vient de l'interaction entre l'hétérogénéité du milieu, la non linéarité et la non instantanéité de la réaction chimique.

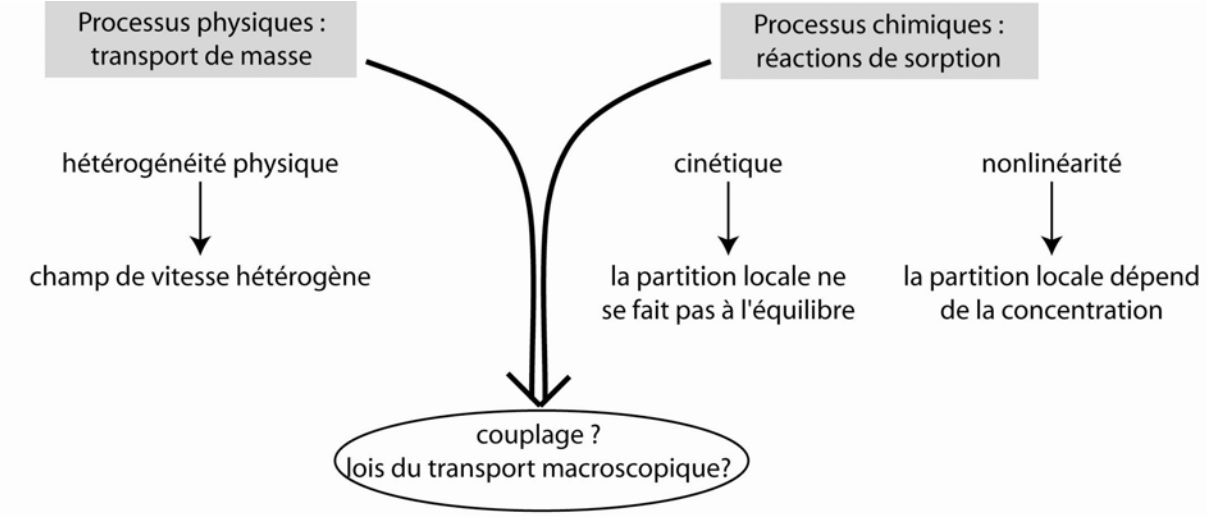


Fig. I.12 – Problématiques de la thèse

Nous avons développé deux approches : une approche numérique et une approche expérimentale. L'approche expérimentale a seulement été initiée au cours de ce travail de thèse et nous la décrirons rapidement dans le dernier chapitre.

L'approche numérique est plus aboutie. Nous présentons d'abord la résolution numérique de la chimie sans transport puis la résolution numérique du transport réactif. Nous utilisons ensuite le modèle numérique ainsi implémenté au cas limite d'un milieu physiquement homogène. Dans la perspective de définir les paramètres macroscopiques effectifs, il est en effet important de connaître le comportement du soluté dans un milieu homogène. Les cas limites chimiques à savoir une sorption linéaire (n=1) et/ou une sorption à l'équilibre ($\alpha \rightarrow \infty$), développés dans la littérature, seront rappelés. Nous étudierons également l'effet des modifications des conditions initiales et d'une hétérogénéité chimique sur le comportement du panache. Le modèle numérique sera ensuite appliqué à un milieu physiquement hétérogène. Nous présenterons la méthode de génération du milieu hétérogène ainsi que le transport inerte résultant du champ de vitesse et finirons par le transport réactif.

Partie 2 – Modélisation numérique

1. ETUDE STATIQUE DES REACTIONS DE SORPTION

Dans cette partie, nous nous intéressons à la résolution de l'équation exprimant le transfert de masse entre la phase solide et la phase liquide d'un contaminant soumis à une sorption cinétique de type Freundlich. Nous nous plaçons dans un système fermé de type "batch" dans lequel il n'y a pas d'écoulements.

1.1. REACTION CINETIQUE DE FREUNDLICH

Les réactions de sorption sont classiquement exprimées par une relation entre la concentration de soluté en solution C (en masse par unité de volume) et la concentration de soluté adsorbée C^*, exprimée soit en masse par unité de volume de solide e.g. (Fetter 1993), soit en masse par unité de masse du solide e.g. (Abulaban et Nieber 2000), soit en masse par volume de phase fluide mobile e.g. (Dagan et Cvetkovic 1993). Etant donné que les réactions de sorption sont des processus de surface, nous pensons que le flux chimique entre la phase solide et la phase liquide dépend du rapport entre le volume de solution et la surface solide en contact avec cette solution. Nous avons alors choisi d'exprimer la concentration adsorbée en quantité par unité de surface, notée S. Nous introduisons le rapport entre la surface de solide en contact avec la solution et le volume de solution (en abrégé rapport surface-sur-volume), de dimension $[L^{-1}]$, noté γ.

Si nous considérons un système de type "batch", la conservation de la masse impose :

$$\gamma\, S + C = \text{cste} \tag{II.1}$$

Cette constante représente la masse totale de soluté, C_T, présente par unité de volume de liquide dans le système. En particulier, C_T est égale à la masse par unité de volume de liquide initialement présente dans le milieu :

$$\gamma\, S_0 + C_0 = C_T \tag{II.2}$$

où C_0 et S_0 sont respectivement les masses initiales en solution et adsorbées par unité de volume de liquide. Nous pouvons donc écrire la relation suivante entre la masse adsorbée et la masse en solution à un instant donné :

$$\gamma \cdot S = C_T - C \tag{II.3}$$

En utilisant le formalisme défini précédemment, l'isotherme de sorption linéaire à l'équilibre s'écrit :

$$S = K_a.C \tag{II.4}$$

où K_a est un coefficient de distribution défini par rapport à une surface, de dimension $[L]$, donné par :

$$K_a = \frac{\text{masse de soluté adsorbé par unité de surface}}{\text{masse de soluté par volume de solution}} \tag{II.5}$$

Dans ce cas, le coefficient de retard s'écrit :

$$R = 1 + \gamma \cdot K_a \tag{II.6}$$

L'isotherme non linéaire de Freundlich s'écrit, elle :

$$S = K_a C^n \tag{II.7}$$

où K_a est une constante équivalente à un coefficient de distribution de surface.

Enfin, la cinétique non linéaire réversible de type Freundlich s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = \alpha\left(K_a.C^n - S\right) \tag{II.8}$$

La variation de la concentration en solution est proportionnelle à la variation de la concentration adsorbée via le rapport surface-sur-volume :

$$\frac{dC}{dt} = -\gamma\frac{dS}{dt} \tag{II.9}$$

A partir des équations (II.8), (II.9) et de l'équation de conservation de la masse (II.3), nous obtenons alors une équation différentielle à une inconnue, C :

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha.\left(\gamma K_a C^n + C - C_T\right) \tag{II.10}$$

C'est à la résolution de cette équation que nous nous intéressons dans cette partie.

1.2. CONCENTRATION A L'EQUILIBRE

Pour des concentrations initiales en solution et sur le solide respectivement de C_0 et S_0, la concentration en solution à l'équilibre C_{eq} est obtenue pour $dC/dt = 0$ et est donc donnée par:

$$(R-1)\cdot C_{eq}^n + C_{eq} - C_T = 0 \tag{II.11}$$

Pour n=1, ce système se résout facilement et donne une concentration à l'équilibre égale à :

$$C_{eq}(n=1) = \frac{C_T}{R} \tag{II.12}$$

Pour n=0,5, cette équation a également une solution analytique explicite (cf. paragraphe 1.3.2). Dans tous les autres cas, elle n'a pas de solution analytique explicite. Cependant, il existe des solutions analytiques implicites de cette équation exprimant C_T, R ou n en fonction C_{eq}.

Nous pouvons par ailleurs obtenir très rapidement une bonne approximation de la valeur à l'équilibre par une méthode numérique de dichotomie. En effet, nous savons que C_{eq} est compris entre 0 et la quantité totale de soluté dans le système, C_T. De plus, la fonction $f_{eq}(C)$, telle que $f_{eq}(C) = (R-1)\cdot C^n + C - C_T$, est une fonction continue, strictement croissante sur cet intervalle, négative en 0 et positive en C_T. La méthode de dichotomie peut donc être appliquée sur cette fonction et la recherche de C tel que $f_{eq}(C) = 0$ converge donc vers la valeur à l'équilibre, C_{eq}.

1.3. RESOLUTIONS ANALYTIQUES DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE

1.3.1. Résolution explicite pour *n* = 1 (cas linéaire)

Si n=1, la cinétique de sorption devient linéaire et l'équation (II.10) s'écrit alors :

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha\left(R.C - C_T\right) \tag{II.13}$$

L'équation (II.13) peut être résolue analytiquement et la variation de la concentration en solution en fonction du temps s'écrit :

$$C(t) = \frac{1}{R}\left[C_T + \left(R.C_0 - C_T\right).\exp(-\alpha R t)\right] \tag{II.14}$$

Nous pouvons définir le temps caractéristique $t_R = 1/\alpha.R$ qui nous donne une indication sur le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre. Ainsi, après 3 t_R, l'état d'avancement de la réaction chimique est de 95%. Nous pouvons donc distinguer deux cas extrêmes selon le rapport t/t_R.
1 – Si le temps de contact entre la phase liquide et la phase solide est long, i.e. $t/t_R>3$, nous pouvons considérer que la réaction chimique a le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La réaction chimique est donc équivalente à une sorption linéaire instantanée.
2 – Si le temps de contact est très faible, i.e. $t/t_R<1$, il est possible de linéariser l'équation (II.14) qui devient :

$$C(t) \approx C_0 + \left(\frac{C_T}{R} - C_0\right)\alpha R t \tag{II.15}$$

1.3.2. Résolution implicite pour *n*=0,5

Si n=0,5, l'équation (II.10) s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha\left(\gamma K_a C^{0.5} + C - C_T\right) \tag{II.16}$$

En procédant au changement de variable $C=u^2$, avec $u>0$ dans l'équation différentielle (II.16), nous pouvons la résoudre implicitement. La résolution est détaillée dans l'Annexe 1.1. La solution implicite donne t en fonction de C :

$$-\alpha \cdot t = A\ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_1}{\sqrt{C_0} - r_1}\right| + B\ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_2}{\sqrt{C_0} - r_2}\right| \tag{II.17}$$

avec :

$$r_1 = \frac{-\gamma K_a - \sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}}{2} \qquad r_2 = \frac{-\gamma K_a + \sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}}{2}$$
$$A = 1 + \frac{\gamma K_a}{\sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}} \qquad \mathrm{B} = 1 - \frac{\gamma K_a}{\sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}} \tag{II.18}$$

La valeur de la concentration en solution à l'équilibre s'écrit analytiquement :

$$C_{equ} = \left[\sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T} - \gamma K_a\right]^2 \tag{II.19}$$

La relation implicite entre le temps et la concentration en solution donnée par l'équation (II.17) nous permet de tracer l'évolution de la concentration en solution en fonction d'un temps adimensionnel, αt.

Par ailleurs, pour R et C_T donnés, la détermination de la valeur de la concentration en solution C à un temps donné, t s'obtient très rapidement par une résolution numérique par dichotomie de l'équation:

$$g(C) = A\ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_1}{\sqrt{C_0} - r_1}\right| + B\ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_2}{\sqrt{C_0} - r_2}\right| = -\alpha \cdot t \tag{II.20}$$

En effet, nous savons que $C(t)$ est compris entre C_0 et C_{eq} et que $g(C)$ est une fonction continue strictement monotone sur cet intervalle. La recherche par dichotomie de C tel que $g(C)=-\alpha t$ converge donc vers la valeur $C(t)$.

1.4. RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE

1.4.1. Méthodes numériques de résolution de l'équation différentielle

Pour toutes les valeurs de n différentes de 1 et 0,5, il n'existe pas de solution analytique de l'équation différentielle (II.10) exprimant l'évolution de la concentration de soluté en solution en fonction du temps. Il faut donc la résoudre numériquement. Nous devons résoudre l'équation différentielle non linéaire de 1er ordre :

$$\frac{dC}{dt} = f(C) = -\alpha.\left((R-1)C^n + C - C_T\right) \tag{II.21}$$

où R, C_T et α sont des constantes connues et cherchons donc à connaître la valeur de C à un temps donné, t. Le principe des méthodes de Euler-Cauchy et de Runge-Kutta est de résoudre cette équation par une méthode pas à pas, en divisant t en N intervalles h et en calculant C de proche en proche, de i=0 à i=N-1 par :

$$C(t_{i+i}) = C(t_i) + h.p \tag{II.22}$$

où $t_{i+1} = t_i + h$ et p est une approximation de la pente moyenne sur $[t_i, t_{i+1}]$.

1.4.1.1. Méthode de Euler-Cauchy:

Dans la méthode d'Euler-Cauchy, p est simplement la pente locale de la courbe. On écrit alors :

$$C_{i+1} = C_i + f(C_i)\cdot h \tag{II.23}$$

L'erreur effectuée est $O(h^2)$.

1.4.1.2. Méthode de Runge-Kutta :

Les méthodes de Runge-Kutta propagent la solution sur l'intervalle, h, en combinant les informations provenant de plusieurs pas de calculs du type de ceux mis en oeuvre dans le processus de Euler-Cauchy. Ces informations servent à apparier un développement de Taylor au voisinage de la solution jusqu'à un ordre plus élevé que celui obtenu par les processus de Euler-Cauchy. Une méthode de Runge-Kutta d'ordre q entraîne une erreur de $O(h^{q+1})$. Dans la pratique, la méthode la plus utilisée est la méthode d'ordre 4 car elle fournit le meilleur compromis précision/vitesse. Dans la méthode d'ordre 4, quatre approximations différentes de p sont effectuées, k_1, k_2, k_3, k_4 égales à :

$$\begin{aligned} k_1 &= f(C_i) \\ k_2 &= f\left(C_i + h\frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= f\left(C_i + h\frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= f\left(C_i + h\cdot k_3\right) \end{aligned} \tag{II.24}$$

p est ensuite exprimée par une moyenne pondérée de ces quatre approximations :

$$p = \frac{1}{6}\left(k_1 + 2\cdot k_2 + 2\cdot k_3 + k_4\right) \tag{II.25}$$

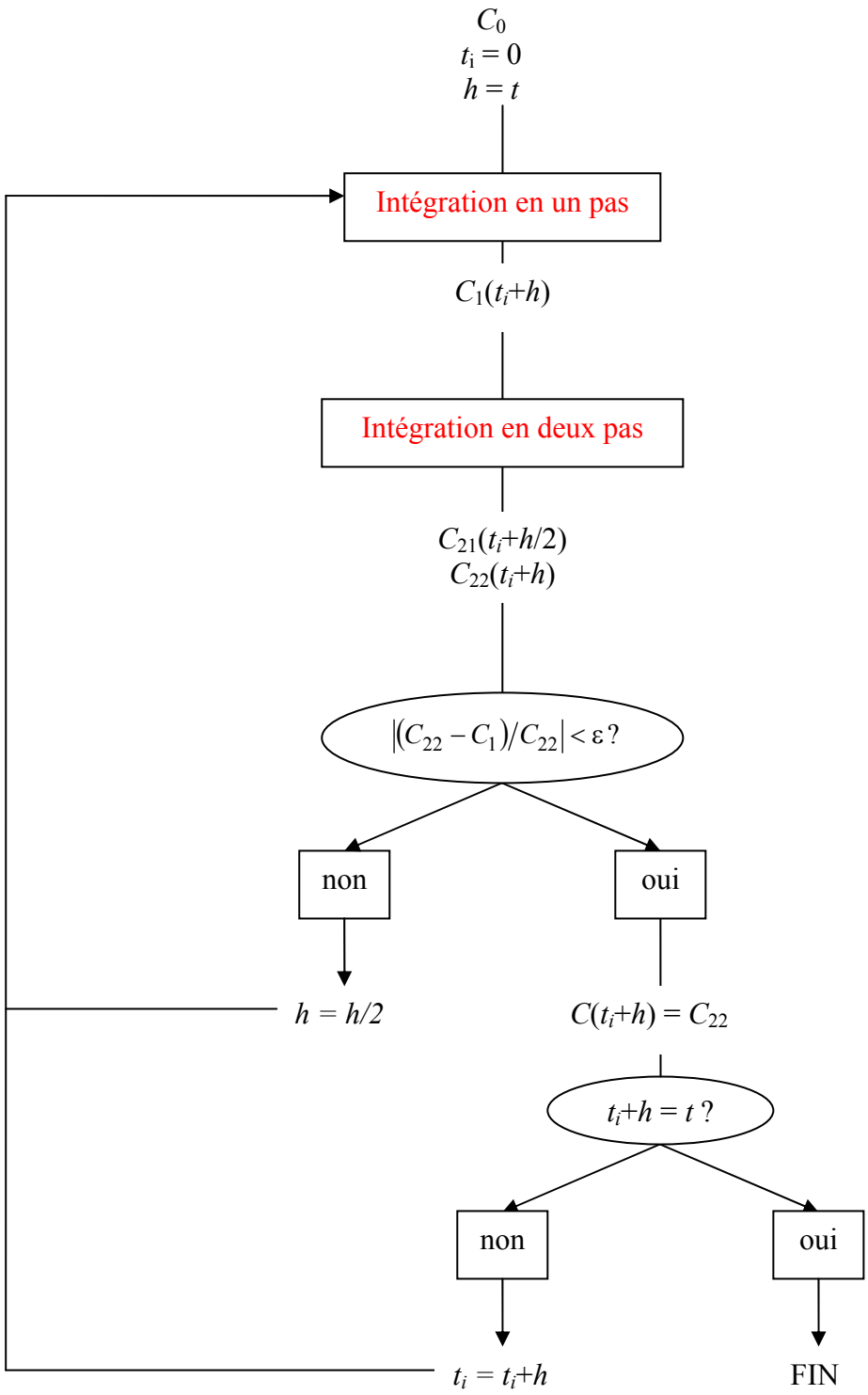


Fig. II.1 – Algorithme classique de la méthode de Runge-Kutta à pas variable

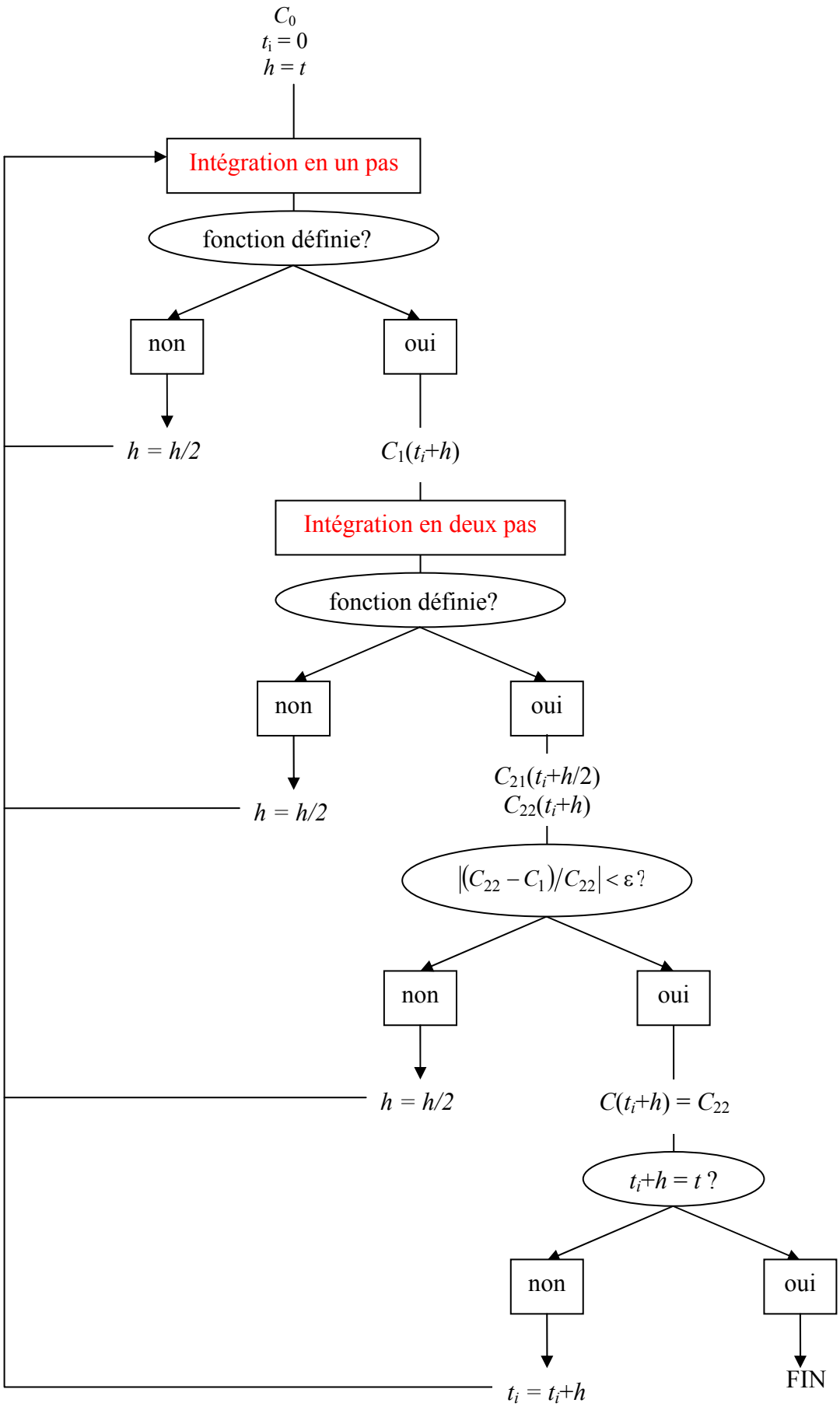


Fig. II.2 – Adaptation de l'algorithme de la méthode de Runge-Kutta à pas variable dans notre étude

1.4.1.3. Méthode à pas variable

Les méthodes précédentes sont souvent utilisées en adaptant le pas de calcul par une méthode itérative dite à pas variable, dont l'algorithme est présenté sur la figure I.1.

L'équation est intégrée sur t en un pas (N=1) : on obtient la concentration C_1 correspondant à la concentration au temps t. L'équation est ensuite intégrée sur t en deux pas (N=2) ; il s'agit en fait de deux intégrations successives sur des temps d'intégration divisés par deux (h=t/2) : on obtient alors les valeurs de la concentration C_{11} à t/2 et C_{22} à t. Si l'erreur absolue ou relative entre C_1 et C_{22} n'est pas supérieure à une valeur consigne fixée, la valeur C_{22} est conservée comme concentration. Par contre, si la consigne n'est pas satisfaite, le calcul précédent est de nouveau effectué. On effectue alors l'intégration sur t/2 seulement, en un pas (h=t/2) et en deux pas (h=t/4). Si la consigne est alors vérifiée, la valeur C_{22} qui correspond cette fois à C(t/2) est conservée et le pas d'intégration est conservé pour les intégration suivantes. Si la consigne n'est toujours pas satisfaite, les calculs précédents sont de nouveau effectués en divisant de nouveau le pas d'intégration par deux.

Cela permet de faire des grands pas de temps quand le système évolue lentement et de faire des pas de temps plus petits si ces variations sont rapides.

1.4.1.4. Adaptation de la méthode de Runge-Kutta dans notre cas

Dans notre étude, la fonction $f(C)$ n'est pas définie pour des valeurs négatives. Or, $f(C)$ est une fonction continue pouvant prendre des valeurs négatives. Dans la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, il peut donc arriver qu'une approximation k_i ($1<i<3$) soit négative et que l'approximation k_{i+1} ne soit pas définie! Dans ce cas, le problème peut être résolu en diminuant la valeur de h. Nous avons vérifié que dans tous les cas, il existe h tel que l'équation différentielle peut être résolue par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Néanmoins, il nous faut effectuer un test supplémentaire. La figure II.2 présente l'algorithme du schéma itératif à pas variable que nous avons finalement implémenté.

1.5. TEMPS CARACTERISTIQUE DE LA REACTION CINETIQUE

Dans le cas linéaire (n=1), nous avons vu que l'expression analytique de la solution de l'équation différentielle cinétique de sorption permet d'exprimer le temps caractéristique de la réaction, $t_R = 1/\alpha.R$. Dans les autres cas, nous avons calculé numériquement le temps nécessaire pour que 99% de la réaction cinétique statique se soit produite. Le graphe de la figure II.3 montre que les temps obtenus sont proportionnels à l'inverse du paramètre adimensionnel R*, $R^* = 1 + n\gamma K_a C_T^{n-1}$. Nous pouvons donc généraliser le temps caractéristique de la sorption linéaire à la sorption non linéaire. Ce temps s'écrit donc plus généralement : $t_R = 1/\alpha.R^*$.

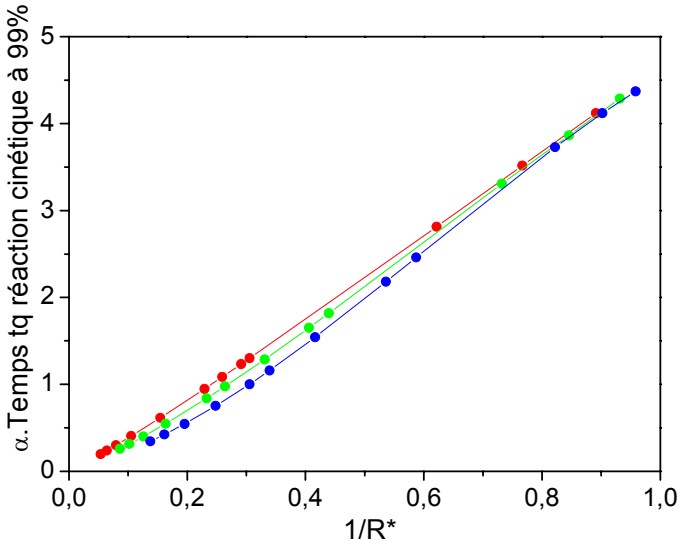


Fig. II.3 – Temps caractéristique de la réaction de sorption cinétique de type Freundlich

1.6. CONCLUSION

De par sa nonlinéarité, l'équation différentielle représentant l'évolution de la concentration dans le temps d'un contaminant soumis à une sorption cinétique de type Freundlich ne peut pas toujours être résolue analytiquement. Il existe une solution analytique explicite évidente pour n=1. Nous avons montré qu'il existe une solution analytique implicite pour n=0,5. Dans tous les autres cas, nous résolvons cette équation par une méthode numérique de Runge-Kutta à pas variables adaptée.

2. METHODE DE RESOLUTION NUMERIQUE DU TRANSPORT REACTIF (ARTICLE 1)

La méthode de résolution numérique a fait l'objet d'un article soumis à *Advances in Water Resources* (cf. 2.7). Nous en résumons le principe dans cette partie et en détaillons certains aspects.

2.1. SYSTEME PHYSIQUE - HYPOTHESES

Les simulations considérées par la suite impliquent l'écoulement d'eau et le transport de solutés réactifs au sein d'un milieu poreux hétérogène saturé idéalisé, composé d'une phase liquide et d'une phase minérale solide assemblée dans une matrice rigide de porosité ϕ. Dans ce milieu, le champ de vitesse satisfait les équations de continuité et de Darcy. Nous présenterons la génération du champ de vitesse dans la partie concernant le transport en milieu hétérogène (cf. paragraphe II.4.1.2.). La conservation de la masse nous permet d'écrire l'équation locale monodimensionnelle régissant le transport d'un soluté s'adsorbant sur le milieu :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + D(x)\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \gamma(x)\cdot\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = -U(x)\cdot\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \text{(II.26)}$$

Cette équation est complétée par l'équation régissant le transfert de masse entre la phase solide et la phase liquide. Ici il s'agit d'une sorption cinétique de type Freundlich pour laquelle l'équation de transfert de masse s'écrit :

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha(x)\cdot\left(K_a(x)\cdot C^n - S\right) \qquad \text{(II.27)}$$

C concentration de soluté dans la phase liquide (masse/m^3),
S concentration de soluté adsorbé sur la phase solide (masse/m^2),
U vitesse moyenne du fluide (m/s),
D coefficient de dispersion (m^2/s),
γ rapport surface/volume (m^{-1}),
K_a constante de distribution de la réaction chimique (masse^{1-n}/m^{2-3n}),
n coefficient de Freundlich,
α constante cinétique de réaction (s^{-1}).

2.2. PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode correspond à une discrétisation du problème par une approche Lagrangienne. Il s'agit en quelque sorte d'une généralisation de la méthode du suivi de particules (particle-tracking) pour des solutés réactifs, basée sur une modification de la méthode des marcheurs actifs (active-walkers) utilisée en géomorphologie. Dans la méthode classique du particle-tracking, les particules qui se déplacent représentent un point auquel est associée une masse ou une quantité fixée de soluté et la concentration en soluté est déterminée à partir de la densité de particules. Dans notre méthode, ce sont des volumes qui se déplacent et ces volumes contiennent une concentration en soluté qui varie. La phase liquide est en effet divisée en une succession de paquets d'eau discrets, volumes élémentaires identiques, caractérisés par leur concentration en soluté. Un volume élémentaire peut donc être considéré comme un réacteur, c'est à dire que la concentration en soluté qu'il contient est homogène. Chaque volume élémentaire est déplacé dans le milieu selon les lois du particle-tracking dans le domaine des temps énoncées précédemment et est en interaction avec la phase solide. Ainsi la

concentration en soluté contenue dans le volume élémentaire évolue selon les réactions chimiques qui se produisent lorsque celui-ci se déplace dans le milieu.

Les volumes élémentaires sont injectés dans une grille dans laquelle la résolution du système d'équations régissant la valeur de la charge hydraulique à chaque nœud a permis de définir un champ de vitesse. Les vitesses sont ainsi définies entre deux nœuds. L'injection des volumes élémentaires se fait sur la face d'entrée du flux d'eau. Le taux d'injection de volumes sur un nœud donné est proportionnel au flux d'eau entrant par ce nœud. Le déplacement d'un volume élémentaire est le suivant :

- à chaque nœud la probabilité d'aller dans une direction donnée est proportionnelle au flux dans cette direction ;
- le temps de traversée d'une maille par un volume élémentaire $dt_{(M)}$ est tiré dans une distribution de moyenne $\Delta t_m = d/u$ et de variance $\sigma^2_{\Delta t} = 2D\,d/u^3$. Il a été montré que cette distribution suit une loi lognormale (cf. paragraphe II.4.2.3.2.).

2.3. GESTION DES VOLUMES

2.3.1. Classement dans une liste temporelle

Du fait de la possible nonlinéarité de la réaction chimique, les volumes élémentaires ne se déplacent pas indépendamment dans le système. En effet le flux chimique dans une maille donnée dépend de la concentration adsorbée sur la phase solide de la maille et donc des volumes élémentaires qui ont antérieurement traversé la maille. Les volumes élémentaires présents dans le système doivent alors être suivis simultanément. Comme nous travaillons dans le domaine du temps, nous avons développé une méthode itérative, détaillée dans la figure II.4, dans laquelle les volumes élémentaires sont listés et classés par le temps d'entrée dans la maille dans laquelle ils se trouvent. Le volume élémentaire se trouvant en première position sur la liste traverse la maille dans laquelle il se trouve en réagissant avec sa surface solide. S'il quitte la grille, il est ensuite enlevé de la liste sinon il est de nouveau classé dans la liste. Dès qu'un volume élémentaire quitte la face d'entrée, un nouveau volume est injecté dans le milieu.

2.3.2. Gestion de la liste de volumes

La liste des volumes est une liste chaînée triée. Lorsque le premier volume sur la liste a réagi, son temps évolue et il doit donc être reclassé dans la liste. De même lorsqu'un nouveau volume est ajouté à la liste, il faut trouver sa place. La méthode la plus simple pour reclasser le volume est de parcourir la liste depuis le début pour trouver la place du volume et ensuite de l'insérer à sa nouvelle place. Le nombre d'opérations effectuées correspond alors, au plus, au nombre de volumes dans la liste. Etant donné que le nombre d'éléments dans la liste et que le paramètre de classement de la liste, i.e. le temps, évoluent constamment, il n'est pas possible de considérer la liste comme un tableau. Ainsi il n'est pas possible d'effectuer une recherche de la place par une méthode de dichotomie, méthode la moins coûteuse en temps calcul. Afin d'améliorer le temps calcul du classement des volumes dans la liste, nous avons ajouté des listes repères. Le schéma de la figure II.5 présente la structure implémentée. Nous avons ajouté des listes de repères sur la liste de volumes élémentaires. Ainsi dans l'exemple de la figure II.5 pour trouver la place d'un volume de temps *t* compris entre les temps t12 et t13, plutôt que de comparer *t* avec tous les temps de t1 et t13 compris (soit 13 comparaisons), nous comparons le temps *t* avec le temps t1 au niveau3, avec les temps t8 et t15 au niveau 2 et avec les temps t12 et t15 au niveau3 (soit 5 comparaisons). Nous avons ainsi implémenté six listes repères permettant d'améliorer la vitesse du classement dans la liste.

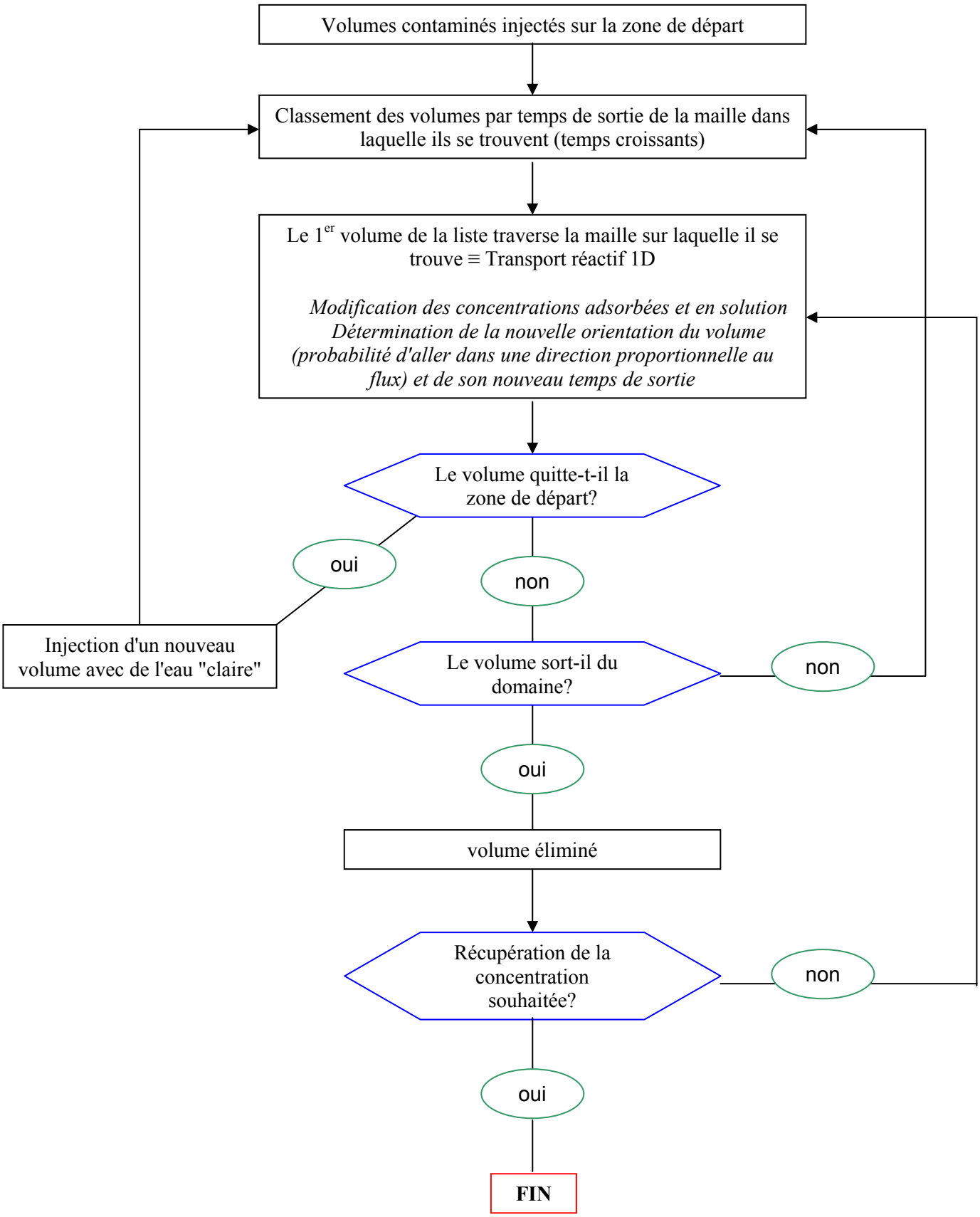


Fig. II.4 – Algorithme de gestion de la liste de volumes élémentaires

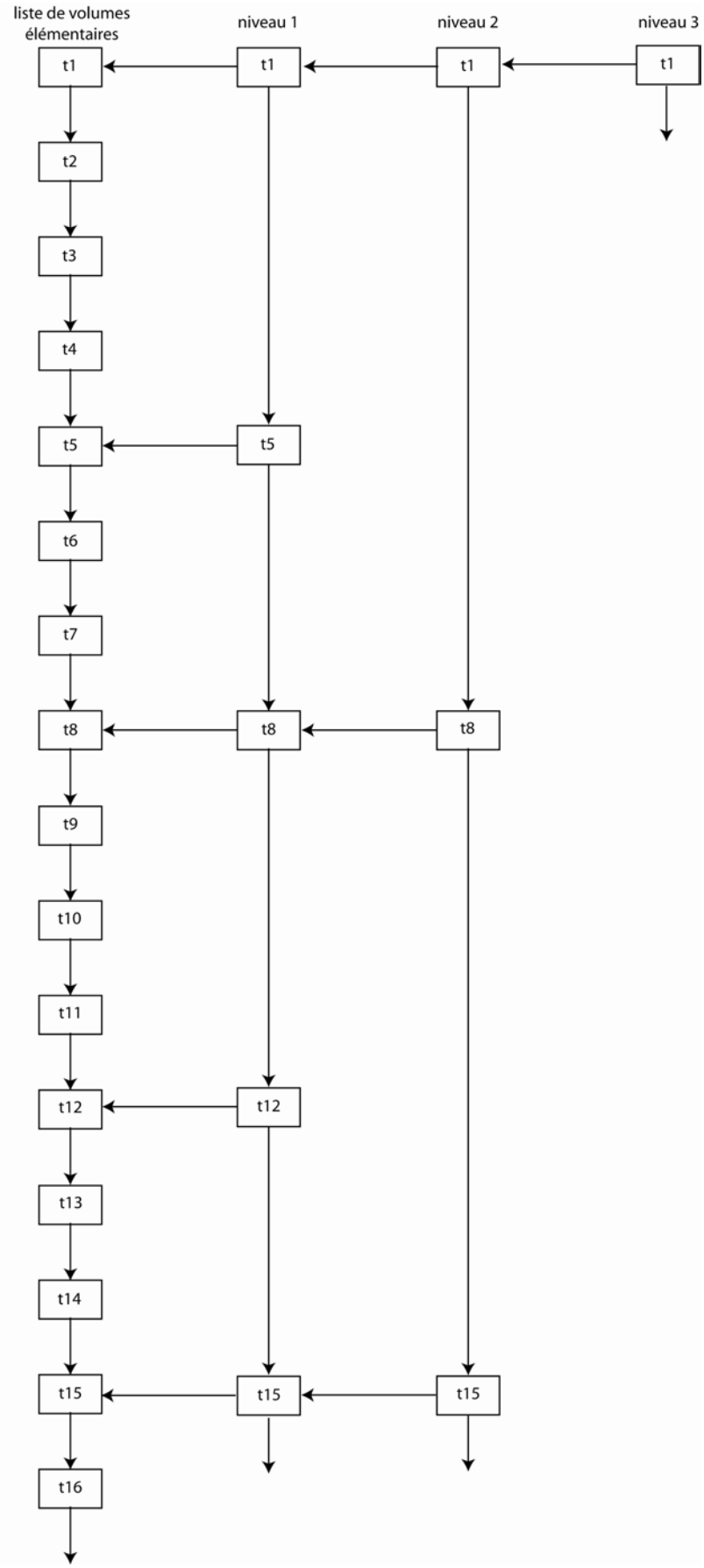


Fig. II.5 – Algorithme de classement d'un volume dans la liste.

2.4. REACTION CHIMIQUE – CAS GENERAL

Les réactions chimiques se produisent lorsqu'un volume élémentaire, de volume $dV_{(W)}$, traverse une maille : la concentration en solution dans le volume élémentaire $C_{(W)}$ et la concentration adsorbée sur le solide sont alors modifiées en fonction du flux chimique $\Phi(t)$. L'évolution de la concentration dans le volume élémentaire correspond à l'intégration du flux chimique sur le temps de passage du volume élémentaire dans la maille au contact de la surface solide. L'évolution de la concentration en solution est donnée par :

$$\frac{\mathrm{d}C_{(W)}(t)}{dt} = -\gamma_{(M)} \cdot \Phi(t) \tag{II.28}$$

où $\gamma_{(M)}$ est le rapport surface-sur-volume de la maille.

Pour résoudre le problème chimique, nous considérons le transport à travers une maille comme un problème monodimensionnel dans lequel :
(1) les propriétés physiques et géométriques de la maille telles que la porosité ϕ, le rapport surface-sur-volume γ et la vitesse du fluide U sont constantes ;
(2) la concentration en soluté est homogène au sein du volume élémentaire.

Dans un milieu hétérogène, chaque maille a un rapport surface-sur-volume différent et donc la surface de contact entre le volume élémentaire et la phase solide varie spatialement. Le nombre de volumes élémentaires N_r que peut contenir le volume poral de la maille est égal au rapport du volume poral de la maille $dV_{p(M)}$ sur le volume élémentaire :

$$N_r = \frac{dVp_{(M)}}{dV_{(W)}} \tag{II.29}$$

Le temps d'interaction entre les phases liquide et solide **à l'échelle du volume élémentaire** $dt_{(W)}$ s'écrit donc :

$$dt_{(W)} = \frac{dt_{(M)}}{N_r} \tag{II.30}$$

où $dt_{(M)}$ est le temps de passage du volume élémentaire dans la maille au contact de la surface solide.

2.4.1. Découplage à l'échelle du volume élémentaire

Dans une première approche nous **sous discrétisons la concentration adsorbée, *S*, au sein de la maille**. La surface de la maille $dA_{(M)}$ est divisée en N_r sous-unités $dA_{(W)}$, de concentrations respectives S_i. Le temps de réaction entre le volume élémentaire et une surface $dA_{(W)}$ est $dt_{(W)}$. La variation de S_i s'écrit alors :

$$dS_i \cdot dA_{(W)} = \Phi \cdot dA_{(W)} \cdot dt_{(W)} \tag{II.31}$$

soit :

$$dS_i = \Phi \cdot dt_{(W)} \tag{II.32}$$

La conservation de la masse nous permet de dire que ce qui quitte la surface du solide rejoint la phase liquide, c'est-à-dire :

$$dS_i \cdot dA_{(W)} + dC_{(W)}.dV_{(W)} = 0 \tag{II.33}$$

D'où nous déduisons :

$$dS_i = -\frac{1}{\gamma}\mathrm{d}C_{(W)} \tag{II.34}$$

En comparant les deux expressions de dS_i (II.32) et (II.34) il vient:

$$\mathrm{d}C_{(W)} = -\gamma \cdot \Phi . dt_{(W)} \tag{II.35}$$

Le découplage des processus physiques et chimiques **à l'échelle du volume élémentaire** permet d'écrire l'évolution de la concentration lors de la traversée d'une maille comme une suite d'intégrations, pour i=0 à $i<N_r$:

$$\begin{aligned} &C_{(W)}\left(t_i + dt_{(W)}\right) = C_{(W)}\left(t_i\right) + \int_{t_i}^{t_i + dt_{(W)}} \gamma \cdot \Phi \cdot \mathrm{d}t \\ &C_{(W)} + \gamma \cdot S_i = cste \end{aligned} \tag{II.36}$$

2.4.2. Intégration à l'échelle de la maille

Dans une seconde approche, nous faisons l'hypothèse que **la concentration adsorbée *S* est homogène sur la surface porale de la maille**, $dA_{(M)}$. Chaque point de l'espace voit passer un volume élémentaire donné pendant $dt_{(W)}$. La variation de S s'écrit alors :

$$dS \cdot dA_{(M)} = \Phi \cdot dt_{(W)} \cdot dA_{(M)} \tag{II.37}$$

soit :

$$dS = \Phi \cdot dt_{(W)} \tag{II.38}$$

La conservation de la masse nous permet de dire que ce qui quitte la surface du solide rejoint la phase liquide, c'est-à-dire :

$$dS \cdot dA_{(M)} + dC_{(W)} \cdot dV_{(W)} = 0 \tag{II.39}$$

D'où nous déduisons :

$$dS = -\frac{1}{\gamma \cdot N_r} dC_{(W)} \tag{II.40}$$

En égalisant les deux expressions de dS (II.38) et (II.40), il vient :

$$dC_{(W)} = -\gamma \cdot N_r \cdot \Phi \cdot dt_{(W)} \tag{II.41}$$

L'évolution de la concentration lors de la traversée d'une maille s'écrit alors comme une unique intégration :

$$\begin{aligned} &C_{(W)}\left(t_0 + dt_{(M)}\right) = C_{(W)}\left(t_0\right) - \int_{t_0}^{t_0 + dt_{(W)}} \gamma \cdot N_r \cdot \Phi \cdot dt \\ &C_{(W)} + \gamma \cdot N_r \cdot S = \mathrm{cste} \end{aligned} \tag{II.42}$$

Selon que l'on considère la concentration adsorbée à l'échelle du volume élémentaire ou à l'échelle de la maille, l'évolution de la concentration dans le volume élémentaire lors de la traversée d'une maille s'écrit soit comme une suite d'intégrations (II.36), soit comme une unique intégrale (II.42).

L'expression du flux chimique, Φ, dépend de la réaction chimique considérée. Tout type de réaction chimique peut être traité par cette méthode dans la mesure où elle ne modifie pas les propriétés physiques du milieu.

2.5. REACTION CHIMIQUE – SORPTION CINETIQUE DE TYPE FREUNDLICH

Dans le cas d'une sorption cinétique de type Freundlich, le flux chimique s'écrit :

$$\Phi = \alpha \cdot \left(K_a \cdot C^n - S \right) \tag{II.43}$$

La première approche, i.e. sous-discrétisation de la concentration adsorbée S sur une maille, s'écrit comme une suite d'intégrations à l'échelle du volume élémentaire, pour i=0 à $i<N_r$:

$$C_{(W)}(t_i + dt_{(W)}) = C_{(W)}(t_i) - \alpha \cdot \int_{t_i}^{t_i + dt_{(W)}} \left(\gamma \cdot K_a \cdot C_{(W)}^n - \gamma \cdot S_i \right) \cdot \mathrm{d}t \tag{II.44}$$

et la conservation de la masse totale de l'élément considéré nous permet d'écrire :

$$\gamma \cdot S_i(t) = \left(\gamma \cdot S_i(t_i) + C_{(W)}(t_i) \right) - C_{(W)}(t) \tag{II.45}$$

Ce qui conduit à une suite d'intégrations de type :

$$C_{(W)}\left(t_i + dt_{(W)}\right) = C_{(W)}\left(t_i\right) - \alpha \cdot \int_{t_i}^{t_i + dt_{(W)}} \left(\gamma\, K_a \cdot C_{(W)}^n + C_{(W)} - \left(\gamma\, S_i\left(t_i\right) + C_{(W)}\left(t_i\right) \right) \right) \cdot \mathrm{d}t \tag{II.46}$$

Il s'agit d'équations différentielles de premier ordre non linéaire qui peuvent être résolues analytiquement pour n=1, numériquement par une méthode de dichotomie pour n=0,5 et numériquement par la méthode de Runge-Kutta pour les autres valeurs de n.

Dans la seconde approche, l'évolution de la concentration en solution dans le volume élémentaire lors de la traversée d'une maille est donnée par :

$$C_{(W)}\left(t_0 + dt_{(M)}\right) = C_0 - \alpha \cdot \int_{t_0}^{t_0 + dt_{(W)}} \left(\gamma \cdot N_r \cdot K_a \cdot C^n - \gamma \cdot N_r \cdot S \right) \cdot dt \tag{II.47}$$

La conservation de la masse totale de l'élément considéré nous permet d'écrire :

$$\gamma \cdot N_r \cdot S = \left(\gamma \cdot N_r \cdot S_0 + C_0 \right) - C \tag{II.48}$$

Si nous remplaçons à présent S par son expression en fonction de C, S_0 et C_0 déterminée à partir de l'équation précédente (II.48), nous obtenons :

$$C_{(W)}\left(t_0 + dt_{(M)}\right) = C_0 - \alpha \cdot \int_{t_0}^{t_0 + dt_{(W)}} \left(\gamma\, N_r\, K_a \cdot C^n + C - \left(\gamma\, N_r S_0 + C_0 \right) \right) \cdot dt \tag{II.49}$$

Il s'agit, là encore, de l'intégration d'une équation différentielle de premier ordre non linéaire qui peut être résolue analytiquement pour n=1, numériquement par dichotomie pour n=0,5 et numériquement par la méthode de Runge-Kutta pour les autres valeurs de n.

La seconde approche apparaît numériquement la plus intéressante. En effet, la résolution des évolutions des concentrations du soluté en solution et sur la phase solide lors de la traversée d'une maille par un volume élémentaire se limite à l'intégration d'une unique équation différentielle. Nous avons comparé les résultats obtenus par les deux types d'approche. La figure II.6 illustre toute la complexité du problème : dans certains cas, les deux approches donnent le même résultat alors que dans d'autres cas, les résultats divergent énormément.

Nous avons alors effectué une étude systématique afin de déterminer les conditions pour lesquelles les deux approches donnent des résultats identiques à 1% près. Lorsque les conditions sont remplies, nous pouvons utiliser indifféremment chacune des deux approches. Dans ce cas, nous avons privilégié la seconde approche, beaucoup plus simple à implémenter et surtout beaucoup plus rapide en temps calcul. Dans le cas contraire, nous avons dû utiliser la première approche car c'est elle qui donne les résultats les plus justes.

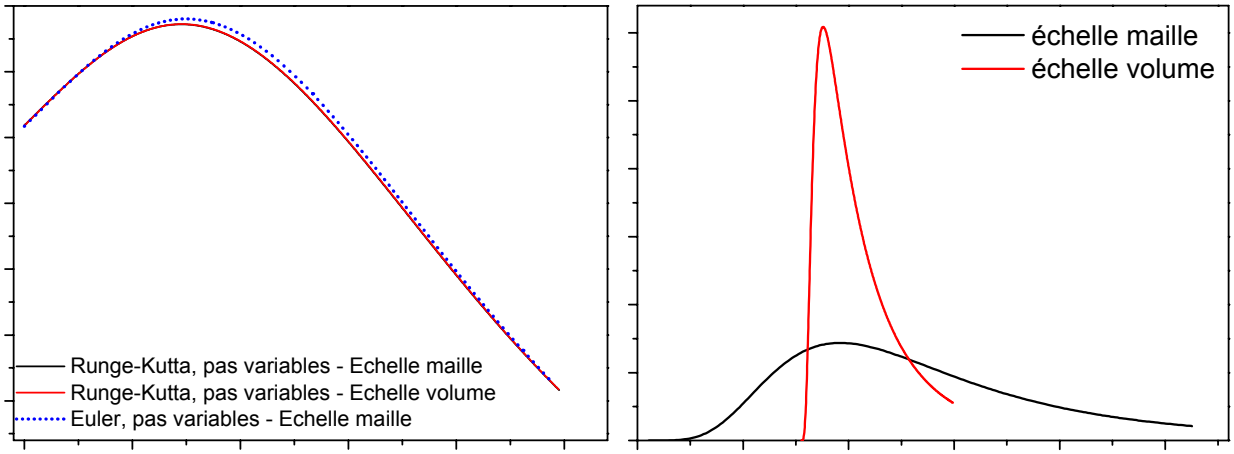


Fig. II.6 – Comparaison des différents types d'intégration dans deux exemples

2.5.1. Exemple de comparaison pour *n*=1 et S_0=0

Dans le cas où il n'y a pas de soluté initialement adsorbé sur la maille, pour n=1, nous connaissons les expressions analytiques de l'évolution de la concentration du soluté dans le volume élémentaire pour chaque approche. La première approche consiste en une suite de la forme suivante :

$$C\left(t+i.dt_{(W)}\right)=\frac{C\left(t+(i-1).dt_{(W)}\right)}{\left(1+\gamma\cdot K_a\right)}\left[1+\gamma\cdot K_a\exp\left(-\alpha\gamma K_a\,dt_{(W)}\right)\right]\ \text{pour}\ i\in[1,Nr] \qquad \text{(II.50)}$$

Il s'agit d'une suite géométrique de raison $\left[1+\gamma\cdot K_a\exp\left(-\alpha\gamma K_a\,dt_{(W)}\right)\right]/\left(1+\gamma K_a\right)$. La concentration en solution dans le volume élémentaire à la sortie de la maille calculée par la première approche s'écrit donc :

$$C\left(t+dt_{(M)}\right)=\frac{C_0}{\left(1+\gamma\cdot K_a\right)^{Nr}}\left[1+\gamma\cdot K_a\exp\left(-\alpha\gamma K_a\,dt_{(W)}\right)\right]^{N_r} \qquad \text{(II.51)}$$

où C_0 est la concentration en soluté dans le volume lorsqu'il pénètre dans la maille.

La concentration en solution dans le volume élémentaire à la sortie de la maille calculée par la seconde approche s'écrit directement :

$$C\left(t+dt_{(M)}\right)=\frac{C_0}{\left(1+N_r\cdot\gamma\cdot K_a\right)}\left[1+N_r\cdot\gamma\cdot K_a\exp\left(-\alpha N_r\gamma K_a\,dt_{(W)}\right)\right] \qquad \text{(II.52)}$$

La comparaison entre les deux approches revient alors à comparer les résultats de ces deux fonctions. Nous voyons que pour N_r=1, les deux fonctions sont effectivement identiques.

2.5.2. Etude systématique

Une étude systématique a permis d'exprimer les conditions pour lesquelles les deux approches sont identiques à 1% près en fonction de γ, K_a, N_r, α, $dt_{(W)}$, n, N_r, C_T et C_0. Pour des paramètres, γ, K_a, α, $dt_{(W)}$ et n et des conditions aux limites C_0 et C_T fixés, nous avons cherché la valeur limite de N_r, N_{lim}, à partir de laquelle les deux approches divergent en faisant varier N_r (à partir de 1) et en comparant les résultats obtenus par chaque approche à la sortie de la maille.

Dans un premier temps, nous avons considéré des mailles sur lesquelles la concentration en soluté initialement adsorbée est nulle, i.e. C_0=C_T. Nous avons pu définir une relation empirique entre N_{lim} et γ, K_a, α, $dt_{(W)}$, n et C_T :

$$N_{lim} \approx \frac{0.5}{n\,\gamma\,K_a\,C_T^{n-1}\left(\alpha\,dt_{(W)}\right)^{1+0.26n}} \qquad \text{(II.53)}$$

Ces résultats sont illustrés sur la figure II.7.

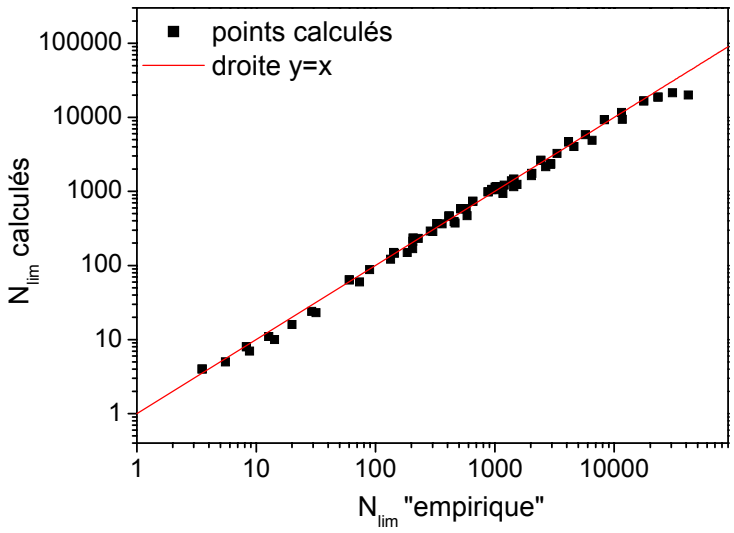


Fig.II.7 – Nombre limite de pas de temps de contact entre le volume élémentaire et la surface de la maille permettant l'intégration de l'équation chimique à l'échelle de la maille dans le cas où la masse sur le solide est nulle.

Lorsque la concentration sur la phase solide n'est pas nulle, les conditions de convergence des deux approches ne sont plus les mêmes. Pour γ, K_a, N_r, α, $dt_{(W)}$, n, C_T fixés, nous avons fait varier C_0 et chercher la valeur limite de N_r correspondante. Nous avons trouvé qu'il existe une concentration $C_{lim} \leq C_T$ telle que si $C_0 < C_{lim}$ alors les deux approches convergent quelle que soit la valeur de N_r. Par ailleurs, pour $C_{lim} < C_0 < C_T$, la valeur limite de N_r est supérieure à la valeur N_{lim} trouvée précédemment pour C_0=C_T. Cette valeur peut donc servir de valeur limite maximale pour N_r. Nous avons donc cherché à déterminer une expression de C_{lim} en fonction de N_{lim} et C_T. La figure II.8 présente C_{lim}/C_T en fonction de N_{lim}. Nous voyons que nous pouvons partager la limite en trois portions linéaires. La zone colorée correspond à la zone où l'intégration à l'échelle de la maille est possible.

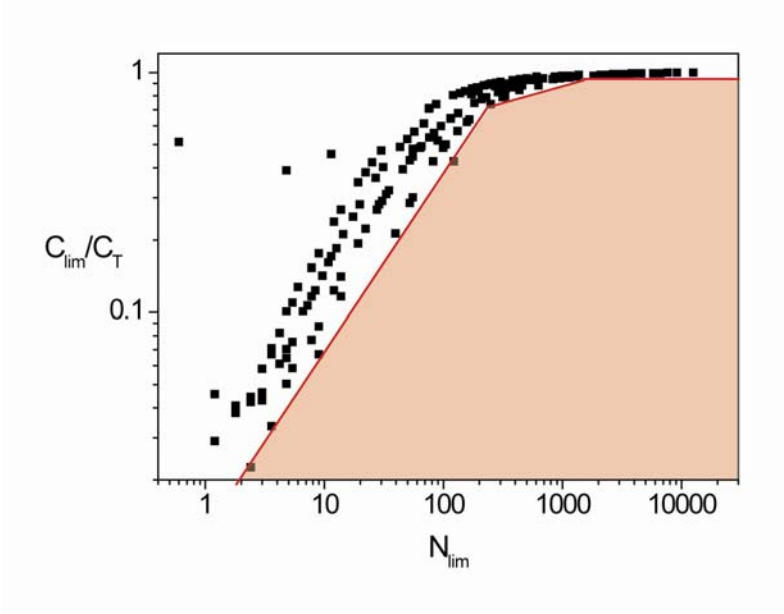


Fig.II.8 – Couple concentration limite–nombre de pas de temps limite permettant l'intégration de l'équation chimique à l'échelle de la maille pour une masse initialement adsorbée non nulle.

2.6. ESTIMATION NUMERIQUE DES RESULTATS – MONTE-CARLO

Nos analyses des caractéristiques du transport reposent principalement sur les moments spatiaux du panache ainsi que la courbe de restitution à une abscisse donnée.

Les moments spatiaux ont été obtenus par une intégration numérique de la distribution de concentration à des temps sélectionnés.

$$\mu_k(t) = \sum x^k(t) C(x,t) \tag{II.54}$$

Dans tous les cas où un processus aléatoire, comme par exemple la variabilité spatiale d'un paramètre, a été introduit, nous avons basé nos résultats sur plusieurs réalisations (dont le nombre sera précisé dans chaque cas) et nous présentons le résultat moyen obtenu. Pour chaque réalisation, les résultats varient d'une réalisation à une autre mais nous faisons l'hypothèse que la moyenne représente la tendance générale. Dans ces cas, nous devons utiliser une technique de Monte Carlo pour moyenner les résultats. Il existe deux moyens pour estimer les paramètres effectifs moyens. Pour la position moyenne du panache à un instant donné, les deux expressions possibles sont :

$$X(t)\big|_1 = \frac{\langle \mu_1(t) \rangle}{\langle m(t) \rangle} \tag{II.55}$$

$$X(t)\big|_2 = \left\langle \frac{\mu_1(t)}{m(t)} \right\rangle \tag{II.56}$$

De la même manière, les deux estimations possibles de la variance moyenne sont :

$$\sigma^2(t)\big|_1 = \frac{\langle \mu_2(t) \rangle}{\langle m(t) \rangle} - \left(\frac{\langle \mu_1(t) \rangle}{\langle m(t) \rangle} \right)^2 \tag{II.57}$$

$$\sigma^2(t)\Big|_2 = \left\langle \frac{\mu_2(t)}{m(t)} - \left(\frac{\mu_1(t)}{m(t)} \right)^2 \right\rangle \tag{II.58}$$

Rajaram et Gelhar (1993a, 1993b) ont montré que la deuxième définition ($X(t)|_2$ et $\sigma^2(t)|_2$) est celle qui décrit le plus précisément l'effet global de tous les processus influençant le transport des solutés lorsqu'ils traversent l'aquifère. En particulier, la première définition de la variance $\sigma^2(t)|_1$ conduit à une surestimation de l'étalement du panache car elle prend en compte la sinuosité de la position du centre de masse au sein des différentes réalisations. Cet effet n'est par contre pas pris en compte dans la seconde définition de la variance moyenne car celle-ci est calculée pour chaque réalisation. Les paramètres effectifs ont donc été obtenus en les calculant d'abord pour chaque réalisation puis en déterminant leur moyenne sur l'ensemble des réalisations.

2.7. ARTICLE

L'article présenté ci-après a été renvoyé après correction à *Advances in Water Resources*.

A modified active-walkers method to simulate nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in heterogeneous porous media

K. Besnard[1], J-R. de Dreuzy, P. Davy, L. Aquilina

Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

E-mail addresses: Katia.Besnard@univ-rennes1.fr, jean-raynald.de-dreuzy@univ-rennes1.fr, philippe.davy@univ-rennes1.fr, luc.aquilina@univ-rennes1.fr

Abstract

Transport in subsurface environments is conditioned by physical and chemical processes in interaction, the most common being advection and dispersion for the physical processes and sorption for chemical reactions. Several numerical approaches have been developed to solve the complex set of equations governing this type of solute transport. These methods become time consuming in highly heterogeneous porous media having a broad-range velocity distribution. In this paper, we discuss a new efficient Lagrangian method. This method, modified from the active-walkers approach, consists in dividing the aqueous phase in elementary volumes moved with the flow and interacting with the solid phase. Like in continuous time random walk algorithms, rather than keeping a constant time step, the time is adapted to the mesh velocity and computed so that an elementary volume crosses a mesh in a single numerical step. The modified active-walker approach remains thus efficient whatever the velocity field. This approach is also highly flexible as it achieves a decoupling of the physical and chemical processes at the elementary volume scale, i.e. at the lowest considered scale, giving way to model virtually all possible chemical reactions. The sorption reaction on which we focus in this paper illustrates the flexibility of the modified active-walker method. The surface-to-volume ratio variability, a key parameter of sorption reactions, is accounted for by deforming the shape of the elementary volume. We implement and validate the algorithm on the specific case of the nonlinear Freundlich kinetic sorption.

Keywords : reactive transport, kinetic sorption, Freundlich nonlinear sorption, porous media.

1. Introduction

The transport and fate of solutes in subsurface environments is conditioned by physical and chemical processes in interaction, the most common being advection and dispersion for the physical processes and sorption for the chemical reactions. Sorption of organic compounds and heavy metals has been observed in the tracer tests of Borden [28] and Cape Cod [14]. Sorption reactions were

[1] Corresponding author

initially modeled by linear and instantaneous mass transfers. However, both field and laboratory investigations suggest that sorption is nonlinear for several common sorbing solutes [4, 38] and kinetically controlled [24, 16, 23, 14, 37, 27].

On the physical side, natural aquifers are heterogeneous at multiple scales [15]. For example, measurements of hydraulic conductivity and medium porosity along a transect within an aquifer in Illinois varies over four orders of magnitude over distances of a couple hundred meters [3]. The widely-scattered heterogeneity produces strong discrepancies to the classical advection dispersion equation like a large spreading of contaminants [6, 7, 23, 8]. Numerical models for reactive solute transport must handle both the nonlinear, complex and kinetically controlled chemical reactions and the broad-range physical heterogeneity. One of the goals of the numerical models is the upscaling of the reactive transport laws from the laboratory scale to the field scale. In this paper, we set up a new efficient algorithm. In a further paper, we will study the hydrological issues.

Several numerical approaches have been developed to model the transport of reactive solute. They can be classified according to the treatment of the advective transport term in either the Eulerian group of methods or the Lagrangian group of methods. The first models used an Eulerian scheme [17, 33] well suited for the dispersive term but prone to numerical dispersion for the advective term. This numerical dispersion has been used in a first type of mixing-cell methods to emulate the physical dispersion [2] by fixing the spatial discretization to equate numerical and physical dispersions. However this approach holds only for homogeneous media. A further improvement of the mixing-cell method consists in taking a Lagrangian method for the advective term and an Eulerian scheme for the dispersive term [2]. This method is conceptually close to the method of characteristics [21]. Both of these methods take the advantages of the Lagrangian and the Eulerian methods for modeling transport. Chemical reactions are treated at once within the time-step so that there is a decoupling of the physical and the chemical processes at the scale of the time-step. The method of characteristics induces some numerical dispersion by an averaging step in the computation of the concentrations. Several other pure Lagrangian approaches based on particle tracking have been developed [25, 20, 35], as the finite cell method [33] in which the liquid and the solid phases are modeled by moving and fixed cells in interaction. Each cell carries a concentration and reacts with its neighbors along its path in the medium.

We develop a new Lagrangian method adapted from the active-walker method [13, 19] or precipitons used by geomorphologs for modeling erosion/sedimentation dynamics [5]. This modified active-walker method shares common points with the finite cell method as it also tracks elementary volumes of water carrying a solute concentration. However it differs from two respects. The first difference is the treatment of the surface-to-volume ratio. It is implicit in the FCM as it is the average ratio of the fixed to the moving cells in a mesh. We treat it explicitly in the modified active-walker method by deforming the elementary volume according to the surface-to-volume ratio of the meshes. The other difference between the proposed modified active-walker method and the finite-cell method

is also common with the previously cited approaches. All these approaches impose a single constant time-step. In a highly heterogeneous medium, the solution of the flow equation leads to a widely-scattered velocity distribution ranging over several orders of magnitude, typically three or four orders of magnitude. To keep a good precision, the time-step must remain small so that particles do not cross more than a mesh in a single time step whereas particles will remain for a very large number of time steps in a low-velocity mesh. To solve this problem we track the elementary volumes on the grid and compute the time they need to cross a mesh according to advection-dispersion processes so that they cross the mesh in a single time-step whatever the mesh velocity.

2. Model formulation

2.1. General Eulerian equations for sorbing solute transport

As an example of chemically reactive solute in saturated groundwater flow we consider the nonequilibrium nonlinear reversible sorption. Heterogeneity is accounted for by the hydraulic conductivity spatial distribution and by the variation of the ratio of solution volume to surface area in contact with the solution. Sorption is a reaction occurring between the solute sorbed on the solid phase depicted by its concentration S expressed per unit surface area of solid (mg/m^2) [31, 32] and the solute in solution, C, depicted by its concentration expressed per unit volume of water (mg/m^3). The chemical flow Φ between the solid and the liquid phases depends both on C and S. The chemical reaction and the mechanical dispersion occur simultaneously so that the equations that govern the solute concentrations C and S are coupled:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \gamma(x)\cdot\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = D(x)\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - u(x)\cdot\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$
$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \Phi(C,S) \qquad \text{(1a and 1b)}$$

with u the velocity (m/s), γ the ratio rock-surface/rock-volume (m^{-1}) and D the dispersion coefficient. This is the usual Eulerian formulation of the sorbing solute transport equations.

2.2. Principles of the active-walker method for solving sorbing solute transport equations

The originality of the numerical method proposed in this paper relies on the use of a modified method of active walkers, which generalizes the particle tracking scheme for chemically active solutes. The aqueous phase entering the system is taken as a succession of identical elementary volumes of water, or walkers, characterized by their solute concentration. Each elementary volume is displaced with the fluid velocity according to the classical rules of active-walker and particle-tracking

methods and is in chemical interaction with the solid phase. Consequently, their solute concentration evolves according to the chemical reactions occurring along the paths.

The active-walker method can be implemented whatever the flow field as long as it is well-defined i.e. without closure problems [40, 22]. For the demonstration and validation of the method we have taken a regular grid on which we have solved the flow equation with a classical difference scheme. Numerical procedures are described in section 4 dealing with numerical implementation and results. The modified active-walker model can treat all types of initial and injection conditions. The injection conditions are tuned by changing the concentration of the elementary volumes. An existing contamination in the aquifer is modelled by setting the sorbed concentration of the aquifer to a non-zero value.

We successively describe the different steps of the numerical method, including the advection-dispersion of elementary volumes within a mesh on the grid and the way of solving the chemical equations within the mesh.

2.3. Duration of the walker passage in a mesh

The efficiency of the algorithm relies in the computation of the time needed by an elementary volume to cross a mesh. According to *Delay and Bodin* [11] the travel time distribution of particles moving by advection and dispersion in a one-dimensional flow at the mean velocity U and with a scalar dispersion coefficient D over a distance Δx is a lognormal distribution of mean $m_{\Delta t}$ and variance $\sigma^2_{\Delta t}$:

$$\begin{aligned} m_{\Delta t} &= \left(\frac{u + \partial D / \partial x}{u^2} \right) \Delta x \\ \sigma^2_{\Delta t} &= \frac{2D\ \Delta x}{u^3} \end{aligned} \tag{2}$$

The passage of the elementary volume in a mesh is a mono-dimensional transport problem. Therefore, the time residence of the elementary volumes in each mesh is a lognormal distribution characterized by (2).

2.4. Displacement of elementary volumes on the grid

Flow calculation is the very first step of the walker method. Solute is injected in the domain by way of identical elementary volumes $\mathrm{d}V_{(W)}$ on the inflow boundary face. Their injection rate r, and thus the time scale between two successive launchings t_o, is fully defined by the water flow q_o such as:

$$r = 1/t_0 = q_0/\mathrm{d}V_{(W)} \tag{3}$$

The rules for moving walkers at grid intersections are those of the particle-tracking scheme, and defined as a probability of entering into a mesh that is proportional to flow.

Because of the possible nonlinearity of the chemical reaction, elementary volumes cannot be treated independently as it is in most of particle-tracking methods. Indeed, the rate of reaction depends on the history of the mesh concentration sorbed on the solid phase, and thus on the elementary volumes that crossed the mesh before. Elementary volumes must then be tracked simultaneously. Classical particle-tracking methods including the finite-cell method use a constant time step. We develop an iterative method where all the elementary volumes are listed by the time they leave the mesh in which they are (in order of increasing time). The elementary volume at the top of the list goes through the mesh. Either it leaves the grid and is then removed from the list, or it enters a new mesh and is then reclassified in the list (according to the time at which it will leave this new mesh).

Note that this flow procedure is basically stochastic, meaning that system variables are defined over a sufficiently large number N of elementary volumes. The stochastic averaging is obtained over a time scale $t_s = N\,t_0$, with t_0 the time scale between two successive walkers. This time scale t_S, which depends on the elementary volume via equation (3), must be much smaller than the physical time scales of the problem, in particular the kinetic time scale of the chemical reactions. This fixes an upper limit to the volume of the elementary volume.

In its actual version, the modified active-walker algorithm does not handle the diffusion between elements. It could however be implemented by the following procedure. First, the list of the elementary volumes present in each mesh is recorded. Therefore, when an elementary volume moves, we know its neighbours and a mass exchange between volumes can be calculated. This improvement would require a small amount of additional computer memory without much more time consumption.

2.5. Chemical reactions

The chemical reaction occurs when an elementary volume goes through a mesh, and changes both its concentration and the concentration sorbed on the solid phase. The evolution of the concentration is the integral of the chemical flux, Φ, over the duration of the walker passage $\mathrm{d}t_{(M)}$ in the mesh through the contact surface between water and solid, which depends on the volume of the elementary volume $\mathrm{d}V_{(W)}$.

To solve the reaction problem within the framework of a discretized grid, we consider the transport within each mesh as a homogeneous problem where (i) the solute concentration is uniform within the elementary fluid volume, (ii) the concentration sorbed on the solid is uniform over the mesh length, (iii) the physical and geometrical mesh properties such as the flow velocity, the porosity, ϕ, and the surface-to-volume ratio γ are constant (**Figure 1**). All these quantities represent actually averages over either the walker or the mesh scale, and are denoted in the following with the subscript $_{(W)}$ for the

walker and $_{(M)}$ for the solid mesh. Under these assumptions, the solute mass exchanged during dt writes :

$$\mathrm{d}M = \Phi_{(W)}(t) \cdot \mathrm{d}A_{(W)} \cdot \mathrm{d}t = \Phi_{(W)}(t) \cdot \gamma_{(M)} \cdot \mathrm{d}V_{(W)} \cdot \mathrm{d}t \tag{4}$$

The mass conservation leads to :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}M &= \mathrm{d}A_{(M)} \cdot \mathrm{d}S_{(M)} = \gamma_{(M)} \cdot \phi_{(M)} \cdot \mathrm{d}V_{(M)} \cdot \mathrm{d}S_{(M)} \\ \mathrm{d}M &= -\mathrm{d}V_{(W)} \cdot \mathrm{d}C_{(W)} \end{aligned} \tag{5}$$

According to (4) and (5), the basic equations to integrate over d$t_{(M)}$ are :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}C_{(W)}(t) &= -\gamma_{(M)} \cdot \Phi_{(W)}(t) \cdot \mathrm{d}t \\ \mathrm{d}S_{(M)}(t) &= \frac{1}{\phi_{(M)}} \frac{\mathrm{d}V_{(W)}}{\mathrm{d}V_{(M)}} \Phi_{(W)}(t) \cdot \mathrm{d}t \end{aligned} \tag{6}$$

Consequently, the evolution of the aqueous concentration of an elementary volume crossing a mesh between t_0 and t_0+d$t_{(M)}$ is given by the integral (7) , starting with the initial conditions $C_{(W)}(t_0)$ and $S_{(M)}(t_0)$:

$$C(t_0 + dt_{(M)}) = C(t_0) - \int_{t_0}^{t_0 + dt_{(M)}} \gamma_{(M)} \cdot \Phi_{(W)}(t) \cdot dt \tag{7}$$

The chemical flux comes from the chemical reaction handled. All kind of chemical reactions can be considered as long as they do not change the physical properties of the medium. With this flexible decoupling method, physical and chemical processes can be simultaneously modeled, whatever the complexity of the chemical process. In this paper, we consider the kinetic Freundlich sorption.

3. Implementation of the kinetically Freudlich–type sorbing solute transport

3.1. Sorption equations

The Freundlich reactive behavior is described by a nonlinear isotherm [39, 12] such as :

$$S = K_a \cdot C^n \tag{8}$$

where C is the solute concentration in the fluid (mg/m^3), S is the solute concentration sorbed on the solid (mg/m^2), K_a is a constant defined on an area basis that generalizes the distribution coefficient characterizing the sorption capacity and n is the Freundlich coefficient describing the sorption intensity. Values of n commonly observed are smaller than 1 [12, 1]. In the linear case (n=1), K_a is a surface distribution coefficient (m^{-1}) equal to the ratio of the mass of solute sorbed per unit surface area of solid phase to the mass of solute in solution per unit volume of solution.

When the reaction has not reached equilibrium the chemical flow equation (1b) writes :

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha \cdot \left(K_a \cdot C^n(x,t) - S(x,t) \right) \tag{9}$$

where α is the kinetic constant of reaction (s^{-1}).

3.2. Chemical reaction at the scale of the elementary volume

To compute the evolution of the aqueous concentration $C_{(W)}$ in a walker as it goes through a mesh in the case of the Freundlich kinetic sorption, we write the integral (7) as a series of integrals over a time lag Δt defined as the time needed by the elementary volume $\mathrm{d}V_{(W)}$ to cross its surface contact $\mathrm{d}A_{(W)}$ with the solid. We determine the chemical flux Φ at the fluid/solid interface as it is defined in (4). According to the kinetically controlled Freundlich-type chemical reaction given by equation (9), the variation of the sorbed solute concentration at the WALKER SCALE is :

$$\mathrm{d}S_{(W)}(t) = \alpha \cdot \left(K_a \cdot C^n_{(W)}(t) - S_{(W)}(t) \right) \cdot \mathrm{d}t \tag{10}$$

where $S_{(W)}$ is the solute concentration sorbed on the solid surface contacted by the elementary volume $\mathrm{d}A_{(W)}$. At this scale, i.e. the walker scale, the mass conservation writes :

$$\mathrm{d}C_{(W)}(t) = -\gamma \cdot \mathrm{d}S_{(W)}(t) \tag{11}$$

where we recall that γ is the surface-to-volume ratio. Integrating the mass conservation (11) over Δt leads to :

$$S_{(W)}(t_i + \Delta t) = S_{(W)}(t_i) + \frac{1}{\gamma_{(M)}} \cdot \left(C_{(W)}(t_i) - C_{(W)}(t_i + \Delta t) \right) \tag{12}$$

The decoupling of the chemical and physical processes at the scale of the elementary volume leads to the simple following integral obtained by combining equations (10), (11) and (12) :

$$C_{(W)}(t_i + \Delta t) = C_{(W)}(t_i) - \alpha \int_{t_i}^{t_i + \Delta t} \left[\gamma_{(M)}\, K_a\, C^n_{(W)}(t) + C_{(W)}(t) - \left(C_{(W)}(t_i) + \gamma_{(M)}\, S_{(W)}(t_i) \right) \right] \cdot \mathrm{d}t \tag{13}$$

In the linear case (n=1), the integral (13) has the following analytical solution :

$$C_{(W)}(t_i + \Delta t) = \frac{1}{R_{(M)}} \left[C_T(t) - \left(C_T(t_i) - R_{(M)}\, C_{(W)}(t_i) \right) \cdot \exp(-\alpha\, R_{(M)}\, \Delta t) \right] \tag{14}$$

where $R_{(M)} = 1 + \gamma_{(M)}\, K_a$ is the classical retardation factor found in a mesh in the case of linear and instantaneous sorption and $C_T(t_i) = C_{(W)}(t_i) + \gamma_{(M)}\, S_{(W)}(t_i)$ is the total concentration of solute (amount per volume) present both in the elementary volume and on the solid surface contacted by the

volume at the beginning of the time step. In the general non linear case (n<1), (13) can only be solved numerically. Among the available numerical methods, we have taken a fourth order Runge-Kutta scheme that turned out to provide a good balance between time efficiency, precision and simplicity of programming [30]. Starting with the initial conditions C(W)(ti) and S(W)(ti), the solution of (13) gives C(W)(ti+Δt) and the mass conservation (12) gives S(W)(ti+Δt). The evolution of C(W) as the walker crosses a mesh is thus a series of integrations given by equation (13).

3.3. Optimization of the chemical computation at the mesh scale

3.3.1. Sources of computational cost

As a transient-state problem, the transport problem is much more time-consuming than the computation of flow, which is a steady-state problem. The computational cost of the transport model comes, first, from the management of the list of elementary volumes, secondly, from the computation of the reactive transport of an elementary volume at the mesh scale and thirdly, from the number of meshes crossed by an elementary volume. At the mesh scale, the computation cost is linearly proportional to the number of time steps required for a walker to cross a mesh. At each time step within the mesh, equation (13) is integrated by the Runge-Kutta method. A straightforward method to speed up the algorithm would be to increase the volume of the elementary volume $dV_{(W)}$ as the number of time steps is inversely proportional to it. This would however decrease the model accuracy. In order to speed up the algorithm without loss of accuracy we have made two approximations : the first one applies when the chemical flow exchanged at the fluid/solid interface is low, and the second one when the reaction is close to equilibrium.

3.3.2. Small exchange at the fluid/solid interface

In the general case, the sorbed concentration $S_{(M)}$ is discretized within the mesh at the characteristic scale $dA_{(M)}$. The first approximation consists in replacing the discretized sorbed solute concentration within the mesh by a unique variable which is equal to the initial sorbed concentration $S_{(M)}(t_0)$ when the elementary volume crosses the mesh and which is updated only when the elementary volume leaves the mesh. Under this assumption, the evolution of the aqueous solute concentration $C_{(W)}$ during the time spent in the mesh can be computed by integrating the following equation during one time-step Δt :

$$\frac{dC_{(W)}}{dt} = -\alpha \left[\gamma_{(M)} \cdot \phi_{(M)} \frac{dV_{(M)}}{dV_{(W)}} \left(K_a \cdot C_{(W)}^n - S_{(M)}(t_0) \right) + \left(C_{(W)} - C_{(W)}(t_0) \right) \right] \qquad (15)$$

Note that equation (15) is a simple nonlinear differential equation of a single unknown *C*. As for equation (13), equation (15) can be solved analytically in the linear case (n=1), whereas in all other cases (15) is solved numerically by using the already used Runge-Kutta method.

Under this assumption, the chemical reaction is solved only one time in the mesh whatever the volume of the elementary volume. **Figure 2** shows an example of the good agreement between the two methods. With this assumption, the algorithm is around 200 times faster. We have compared numerically the difference between the solution obtained without and with this approximation and we found that the accuracy is within 5% provided that the following condition is fulfilled :

$$\phi_{(M)} \frac{\mathrm{d}V_{(M)}}{\mathrm{d}V_{(W)}} < \frac{1}{C_T^{(n-1)} K_a \, \gamma_{(M)} \left(\alpha \Delta t\right)^{(1+0.33n)}} \tag{16}$$

As a consequence, we have used this approximation in all meshes having a velocity verifying the condition (16).

3.3.3. Local equilibrium sorption model at the mesh scale

In some meshes, the sorption reaction is much faster than the pore-scale transport so that the chemical reaction is almost at equilibrium. The second approximation consists thus in using the local equilibrium model. Consequently, the relationship between *S* and *C* is simply the Freundlich nonlinear isotherm defined by equation (8). This isotherm is solved starting with the initial values of the liquid and solid solute concentrations. We consider that this approximation remains valid as long as at least 95% of the reaction is completed within the duration of the contact between the elementary volume and the solid Δt, which is traduced for n=1 by $\Delta t > 3/\alpha R_{(M)}$ and, by extension, in the general nonlinear case by :

$$\alpha \Delta t \left(1 + \gamma_{(M)} K_a \, n C_0^{n-1}\right) > 3 \tag{17}$$

3.4. Numerical efficiency

We calculate and compare the complexity of the modified active walker (MAW) and of the Finite Cell Method (FCM) [33, 34]. Because both methods are based on a particle-tracking scheme, their complexity can be computed like the complexity of the particle-tracking algorithm. The complexity of the particle-tracking algorithm is equal to the number of particles N_p times the number of meshes visited by a particle when crossing the system $\Theta(N_\mathrm{s})$, N_s being the dimension of the grid, times the number of operation necessary for the particle to cross a mesh $\Theta(N_\mathrm{mesh})$. Both methods MAW and FCM have the same term $N_\mathrm{p}.\Theta(N_\mathrm{s})$ in factor of the complexity and differ only by the number of calculations necessary for a particle to cross a mesh $\Theta(N_\mathrm{mesh})$.

In the MAW model, an elementary volume crosses a mesh in N_R steps. In 10% of the cases, N_R is equal to the porous volume of the mesh $dV_{p(M)}$ divided by the volume of the elementary volume dV_W (Figure 1). In 90% of the cases, one of the approximation detailed in sections 3.2 and 3.3 is valid and N_R is equal to 1. Thus : $N_R = 0.1\dfrac{dV_{p(M)}}{dV_W} + 0.9$. At each step (i.e. for the N_R steps), the chemical flow must be computed, which requires the numerical solution of the chemical equations (9) of complexity Θ_X. When the elementary volume leaves the mesh, we determine the next mesh that it crosses and determine its exit time from this next mesh. The exit time is classified in the list of exit times of all the Np elementary volumes. The computation cost comes from the search of the right place within the list and is of the order of $\Theta(\log N_p)$. Thus :

$$\Theta\left(N_{mesh}\right)_{MAW} = \left[0.1\frac{dV_{P(M)}}{dV_W} + 0.9\right]\cdot\Theta_X + \Theta(\log N_p) \tag{18}$$

N_p is of the order of 10^4, thus $\log(N_p)$ is around 10, which is much lower than Θ_X. Usually $dVp_{(M)}/dV_W$ is around 5.10^2, so that $\Theta\left(N_{mesh}\right)_{MAW} \approx 50\cdot\Theta_X$.

For FCM [33, 34], we also compute $\Theta(N_{mesh})_{FCM}$ the number of computations necessary for a mobile cell to cross a mesh. For the time step Δt, the distance covered by the cell is on average $U.\Delta t$, where U is the velocity within the mesh. The number of steps taken by the cell to cross the mesh is equal to $N_R = \Delta x / U\Delta t$. As a mobile cell cannot cross more than one mesh in a single time step, the maximum time step Δt is equal to $\Delta x/U_{max}$. At each step (i.e. for the N_R steps), the chemical flow must also be computed, which requires the numerical solution of the chemical equations (9) of complexity Θ_X. Thus, on average, the complexity of FCM is :

$$\Theta\left(N_{mesh}\right)_{FCM} = \left[U_{\max}\cdot\left\langle\frac{1}{U}\right\rangle\right]\cdot\Theta_X. \tag{19}$$

For heterogeneous media, the velocity distribution is very broad with a long tail of low velocities so that $U_{max}.\langle U^{-1}\rangle$ reaches 6.10^3 for a lognormal distribution of permeability of standard deviation σ equal to 2. By comparing equations (18) and (19), we see that the complexity of the FCM method depends on the velocity distribution whereas the MAW method does not. For σ=2, the complexity of MAW is 120 times lower than the complexity of FCM and the rate increases with the heterogeneity. The comparison with the method of characteristics leads to the same conclusion as the method of characteristics requires a small fixed time step.

4. Numerical implementation and validation of the model

We validate the modified active-walker algorithm presented before in an homogeneous medium against available analytical solutions and predictions. We present in the first section the solution of the flow problem that provides the velocity field and in the following section several validation cases summarized in Table 1. The last section shows an application of the method to a nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in an heterogeneous medium.

4.1. Solution of the flow problem

We check the model on a three-dimensional regular cubic grid. Flows Q in the grid are calculated by using the law of Darcy, $\vec{Q} = -K \cdot \nabla \vec{h}$, and the continuity equation, $\nabla\left(\vec{Q}\right) = 0$, with K the local permeability and h the hydraulic head [10]. Simple permeameter-like boundary conditions are considered. Constant values of hydraulic head are assigned on two opposite sides of the domain while the four other faces are impervious. These equations are discretized on the network by using a classical finite difference method. The linear system is solved by a classical LU decomposition [29] which has proven to be far more efficient than iterative methods [9]. We choose to consider a structured grid and to solve the flow problem with a simple discretization scheme to check the reactive transport algorithm. The transport algorithm does however not depend on the specification of the computation of the flow problem. It can be implemented whatever the velocity field, and in particular whatever the grid type, and the discretization scheme (finite difference, finite element or finite volume).

4.2. Numerical results against analytical solutions in homogeneous porous media

The equations are given by (1) and (9). To check the algorithm, all properties of the medium, i.e. K, γ, α and K_a, are constant throughout the medium to simulate an homogeneous medium. We have also taken a simple initial condition : no solute sorbed in the medium at the beginning of the experiment.

4.2.1. Linear kinetic sorption (n=1, $\alpha<\infty$)

In this section we validate the kinetic part of the algorithm by comparing our results with two analytical solutions in the continuous and instantaneous injection cases.

Continuous injection

We have taken the same coefficient as Sun's ones [34] (u=1, D = 0.002, K_a=10, α=1, γ=1/0.35 and C_0=1) and we compare the solution of the modified active walker method (MAW) to the finite cell-method (FCCM), to the analytical solutions (ANA) and the result obtained by the implicit finite difference method (FDM). All these results have been taken from the Table 1 of *Sun* [34] and are

recalled in Table 2. The modified active-walker method presented in this paper produces results as accurate as the FCM and especially the same tailing as the analytical solution.

Instantaneous injection

For an instantaneous injection we validate the modified active walkers method against the analytical solution for the mean plume velocity derived from the spatial moment analysis of *Quinodoz and Valocchi* [26] We inject a single elementary volume with a non-zero concentration $C_0 \neq 0$, at the beginning of the test (t=0) and after that the injected water becomes "clean" (C_0=0). The computed dimensionless mean plume velocity $U^{-1} d\langle X(t)\rangle / dt$ and dimensionless longitudinal variance are in very good agreement with the analytical solution (**Figures 3 and 4**).

4.2.2. Nonlinear equilibrium sorption (n<1, $\alpha=\infty$)

In the case of nonlinear equilibrium sorption, the only analytical prediction is given by *Jaekel et al.* [18] on the asymptotic behavior of the solute plume. Their analysis predicts that the concentration at a fixed position decays asymptotically as a power law of exponent 1/(1-n). As shown by **figure 5**, numerical results are consistent with their prediction as long-term log-log plots of breakthrough curves tend to straight lines of slope 1/(1-n).

4.3. Example of nonlinear kinetic sorption in 3D heterogeneous media (n≤1, $\alpha<\infty$)

We present finally the performance and an illustration of the modified active-walker method in the most general case of a nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in a three-dimensional heterogeneous porous medium. The porosity is assumed constant and the variability of the flow velocity is only caused by the spatial variability of the hydraulic conductivity, $K(x)$. The hydraulic conductivity is assumed to be lognormally distributed and spatially correlated. as it is found in natural media. Thus the hydraulic conductivity is represented by :

$$K(x) = K_G \exp(f(x)) \tag{20}$$

where K_G is the geometric mean of K and $f(x)$ is a realization of a normal, second-order stationary spatially correlated random field of mean zero and variance σ_f^2 . The spatial correlation is modeled by an isotropic exponential covariance function for $f(x)$:

$$C(\xi) = \sigma_f^2 \, e^{-\xi/\lambda} \tag{21}$$

where ξ is the lag vector and λ is the correlation length. The hydraulic conductivity field has been derived from (20) by synthesizing realizations of the random field $f(x)$. A spectral method was

adopted. Realizations were generated in the frequency domain, by filtering an independently and identically distributed Gaussian field with the square root of the correlation function (21) spectrum and then reverting to space domain by means of Fourier transformations. Effects of truncation and grid size were verified and a satisfactory reproduction of the target spectrum and correlation function was obtained. The chemical reactive coefficients, α and K_a, are homogeneous (α=0.1, K_a=0.001). The ratio of the surface of contact between fluid and solid to the volume of fluid γ_{ij} is fixed as if pores were cylindrical tubes :

$$\gamma_{ij} = \frac{2}{\left(\frac{8\mu}{\rho g \pi} K_{ij}\right)^{1/4}} \tag{22}$$

where K_{ij} is the permeability in the mesh connecting the nodes i and j, ρ is the fluid density, μ is the fluid viscosity and g is the acceleration of gravity. According to equation (22) and as the permeability distribution is lognormal, the surface to volume distribution is also lognormal. To get average results, we have run 50 simulations of 60 × 20 × 20 domain cells, i.e. of 24.000 cells. For one simulation, the computation time on a Pentium 733 MHz is 5 hours on average.

The non-monotonous variations of the mean plume displacement (**Figure 6**) are characteristic of nonlinear reactive transport and will be reported in a coming paper.

5. Conclusion

We have set up a new numerical method for simulating reactive transport based on the active-walker scheme. It is a Lagrangian method which consists in tracking elementary volumes of water whose chemical compositions are in interaction with the solid phase. The elementary volumes are tracked simultaneously on the grid according to advective-dispersive processes. This modified active-walker method is first highly flexible as it performs a decoupling of the physical and chemical processes at the scale of the elementary volume. It can simulate virtually all kind of chemical reactions, whatever their complexity. Secondly, the modified active-walker method has been implemented in order to be numerically efficient for heterogeneous media. In heterogeneous media, the difficulty comes from the widely-scattered velocity field, which imposes a small time step. Like in continuous time random walk, the modified active-walker method does not fix a time step but calculates at each mesh and for each elementary volume the time necessary to cross the mesh. The complexity of the algorithm is thus independent of the velocity distribution and of the heterogeneity.

We have implemented and validated this modified active-walker method in the case of kinetically controlled nonlinear sorption, the nonlinearity being modeled by a Freundlich isotherm. This model

will be used for the derivation of the macroscopic reactive transport laws in heterogeneous media from the description of chemical and physical processes at the laboratory scale.

6. References

[1] Abulaban A, Nieber JL. Modeling the effects of nonlinear equilibrium sorption on the transport of solute plumes in saturated heterogeneous porous media. Adv Water Res 2000;23(8): 893-905.

[2] Bajracharya K, Barry DA. Note On Common Mixing Cell Models. J Hydrol 1994;153(1-4): 189-214.

[3] Bakr AA, Gehlar LW, Gutjahr AL, MacMillan JR. Stochastic analysis of spatial variability in subsurface flows 1. Comparison of one- and three dimensional flows. Water Resour Res 1978;14: 263-271.

[4] Ball WP, Roberts PV. Long-Term Sorption of Halogenated Organic-Chemicals By Aquifer Material .1. Equilibrium. Environ Sci Technol 1991;25(7): 1223-1237.

[5] Crave A, Davy P. A stochastic "precipiton" model for simultating erosion/sedimentation dynamics. Comput Geosci 2001;27(7): 815-827.

[6] Dagan G. Stochastic Modeling of Groundwater-Flow By Unconditional and Conditional Probabilities .2. the Solute Transport. Water Resour Res 1982;18(4): 835-848.

[7] Dagan G. Solute Transport in Heterogeneous Porous Formations. J Fluid Mech 1984;145(8): 151-177.

[8] Dagan G, Cvetkovic V. Spatial moments of a kinetically sorbing solute plume moving in a heterogeneous aquifer. Water Resour Res 1993;29: 4053-4061.

[9] de Dreuzy J-R, Erhel J. Efficient algorithms for the determination of the connected fracture network and the solution to the steady-state flow equation in fracture networks. Comput Geosci 2003;29(1): 107-111.

[10] de Marsily G. Hydrogéologie. Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants. Paris: Ecole des Mines de Paris; 1994.

[11] Delay F, Bodin J. Time domain random walk method to simulate transport by advection-dispersion and matrix diffusion in fracture networks. Geophys Res Lett 2001;28(21): 4051-4054.

[12] Fetter CW. Contaminant hydrogeology. New-York: Macmillan Publishing Company; 1993.

[13] Freimuth RD, Lam L. Active walker models for filamentary growth patterns. In: Lam L, Naroditsky V, editors. Modeling Complex Phenomena. New-York: Springer; 1992. p. 302-313.

[14] Garabedian SP, Gelhar LW, Celia MA, Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory, Massachusetts Institute of Technology Report 315, 1988.

[15] Gelhar LW. Stochastic Subsurface Hydrology. Engelwood Cliffs, NJ: Prentice Hall; 1993.

[16] Goltz MN, Roberts PV. Interpreting organic solute data from a field experiment using physical nonequilibrium models. J Contam Hydrol 1986;1: 77-93.

[17] Huyakorn PS, Pinder GF. Computational Methods in Subsurface Flow. Academic Press; 1983.

[18] Jaekel U, Georgescu A, Vereecken H. Asymptotic analysis of nonlinear equilibrium solute transport in porous media. Water Resour Res 1996;32(10): 3093-3098.

[19] Kayser DR, Aberle LK, Pochy RD, Lam L. Active walker models: tracks and landscapes. Physica A 1992;191: 17-24.

[20] Kinzelbach W. The random walk method in pollutant transport simulation. In: Custodio E, Gurgui A, Lobo Ferreria JP, editors. Groundwater Flow and Quality Modelling, vol. 224. Norwell, Massaschusset: Reidel; 1988. p. 227-246.

[21] Konikow LF, Bredehoeft JD. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. Techniques of Water Resources Investigations, vol. 7 U.S. Geological Survey; 1978. chap. C2, 90.

[22] LaBolle EM, Fogg GE, Tompson AFB. Random-walk simulation of transport in heterogeneous porous media: Local mass-conservation problem and implementation methods. Water Resour Res 1996;32(3): 583-593.

[23] Neuman SP, Winter CL, Newman CM. Stochastic-Theory of Field-Scale Fickian Dispersion in Anisotropic Porous-Media. Water Resour Res 1987;23(3): 453-466.

[24] Parzen E. On estimation of a probability density function and mode. Ann Math Stat 1962;33: 1065-1076.

[25] Prickett GF, Naymik TG, Lonnquist CG, A random walk solute transport model for selected groundwater quality evaluations, 1981.
[26] Quinodoz HAM, Valocchi AJ. Stochastic analysis of the transport of kinetically sorbing solutes in aquifers with randomly heteogeneous hydraulic conductivity. Water Resour Res 1993;29(9): 3227-3240.
[27] Reichle R, Kinzelbach W, Kinzelbach H. Effective parameters in heterogeneous and homogeneous transport models with kinetic sorption. Water Resour Res 1998;34(4): 583-594.
[28] Roberts PV, Goltz MN, Mackay DM. A Natural Gradient Experiment On Solute Transport in a Sand Aquifer .3. Retardation Estimates and Mass Balances For Organic Solutes. Water Resour Res 1986;22(13): 2047-2058.
[29] Saad Y. Iterative Methods for Sparse Linear Systems. PWS Publishing Company; 1996.
[30] Shampine LF, Watts HA. The art of writing a Runge-Kutta code, Part 1. In: Rice JR, editor. Mathematical Software III. New-York: Academic Press; 1977. p. 257-275.
[31] Sugita F, Gillham RW. Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves 1. Conceptual model and its evaluation. Water Resour Res 1995a;31(1): 103-112.
[32] Sugita F, Gillham RW. Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves 2. Pore network analysis. Water Resour Res 1995b;31(1): 113-119.
[33] Sun N-Z. Mathematical Modeling of Groundwater Pollution. New York: Springer Verlag; 1996.
[34] Sun N-Z. A finite cell method for simulating the mass tranpsort process in porous media. Water Resour Res 1999;35(12): 3649-3662.
[35] Tompson AFB, Gelhar LW. Numerical-Simulation of Solute Transport in 3-Dimensional, Randomly Heterogeneous Porous-Media. Water Resour Res 1990;26(10): 2541-2562.
[36] Valocchi AJ, Quinodoz HAM. Application of the random walk method to simulate the transport of kinetically adsorbing solutes. In: Abriola LM, editor. Groundwater Contamination, vol. 185. Wallingford, Oxfordshire, England: IAHS Press; 1989. p. 35-42.
[37] van Kooten JJA. A method to solve the advection-dispersion equation with a kinetic adsorption isotherm. Adv Water Res 1996;19(4): 193-206.
[38] Vereecken H, Jaekel U, Schwarze H. Analysis of the long-term behavior of solute transport with nonlinear equilibrium sorption using breakthrough curves and temporal moments. J Contam Hydrol 2002;56(3-4): 271-294.
[39] Weber WJ, McGinley PM, Katz LE. Sorption Phenomena in Subsurface Systems - Concepts, Models and Effects On Contaminant Fate and Transport. Water Res 1991;25(5): 499-528.
[40] Yeh GT. A Lagrangian-Eulerian method with zoomable hidden fine-mesh approach to solving advection-dispersion equations. Water Resour Res 1990;26(6): 1133-1144.

7. Figure captions

Figure 1. Definition of notations at the mesh scale.

Figure 2. Comparison of breakthrough curves expressed in mass rate (M/M_0) per day at the cross-section located at 50 m downgradient from the injection source for the two types of integration at the walker scale and at the mesh scale presented in section 3. The parameters of the simulation are : flow velocity, $U = 0.5$ m/day, fluid-solid contact length at the elementary volume scale, $dA_{(M)} = 2.5\ 10^{-3}$ m, length of a mesh, $\Delta x = 1$ m, surface to volume ratio, $\gamma = 4000\ m^{-1}$, and the parameters of the chemical reaction are : $n = 1$, $\alpha = 0.1\ days^{-1}$ and $K_a = 10^{-3}$ m.

Figure 3. Validation of the dimensionless mean plume velocity versus time in the linear kinetic sorption case ($n = 1$, $\alpha = 0.05\ days^{-1}$) for a homogeneous medium against the analytical solution of

[26] $$< V(t) >= Ut \frac{1 + R(R-1)\exp(-\alpha Rt)\left[3 - \alpha Rt\right] + (R-1)^3 \exp(-2\alpha Rt)}{R^2\left[1 + (R-1)\exp(-\alpha Rt)\right]^2}$$ The parameters of the simulation are : flow velocity, $U = 1$ m/day, fluid-solid contact length at the elementary volume scale, $dA_{(M)} = 5\ 10^{-3}$ m, length of a mesh, $\Delta x = 0.5$ m, surface to volume ratio, $\gamma = 4000\ m^{-1}$ and $K_a = 10^{-3}$ m and therefore R = 5.

Figure 4. Mean plume longitudinal variance versus time in the linear kinetic sorption case for a homogeneous medium ($n = 1$, $\alpha = 0.01\ days^{-1}$) : Comparison of the numerical result and of the analytical solution. Simulation parameters are $U = 1$ m/day, $dA_{(M)} = 5\ 10^{-2}$ m, $\Delta x = 0.5$ m, $\gamma = 4000\ m^{-1}$, $K_a = 2.10^{-4}$ m.

Figure 5. Breakthrough curves at evolving distances X from the injection source in the nonlinear equilibrium sorption case ($n = 0.9$, $\alpha = 1$) for a homogeneous medium. Simulation parameters are $U = 1$ m/day, $dA_{(M)} = 5\ 10^{-3}$ m, $K_a = 10^{-3}$ SI, $\gamma = 8000\ m^{-1}$. The asymptotic behavior of the breakthrough curve follows a power-law with an exponent around 10 in agreement with $1/(1-n)$ predicted by *Jaekel et al.* [18]. Concentrations are normalized to the input concentration C_0.

Figure 6. Example of the mean plume travel distance versus time for the nonlinear kinetic sorption case in a three-dimensional heterogeneous porous medium ($\sigma_f = 0.4$, $\lambda/L = 0.1$, $n = 0.8$, $\alpha = 0.1\ days^{-1}$). Simulation parameters are hydraulic gradient = $6\ 10^{-4}$ and $K_a = 10^{-3}$ SI.

8. Tables

Kinetic effect / Linearity / *α value* / *Freundlich coefficient.*	$\alpha \to \infty$, equilibrium	$\alpha \to 0$, kinetic effect increases
n=1, linear	Chemical reactive transport solution with a retardation factor	Analytical solution for the two first spatial moments [36, 26]
n<1, nonlinear	Asymptotic prediction for the breakthrough curves [18, 38]	.2.7.1.1.1.1 no analytical solution

Table 1 : Analytical solutions for reactive transport models.

	t = 0.2					t = 0.5			
	ANA	MAW	FCM	FDM		ANA	MAW	FCM	FDM
0.02	0.67	0.66	0.68	0.66		0.76	0.76	0.77	0.75
0.04	0.42	0.43	0.42	0.43		0.55	0.53	0.55	0.55
0.06	0.26	0.27	0.26	0.27		0.39	0.37	0.38	0.39
0.08	0.16	0.17	0.15	0.17		0.27	0.27	0.26	0.27
0.1	0.09	0.10	0.09	0.10		0.18	0.18	0.18	0.18
0.12	0.05	0.06	0.05	0.06		0.12	0.12	0.12	0.13
0.14	0.03	0.03	0.03	0.04		0.08	0.08	0.08	0.08
0.16	0.02	0.02	0.02	0.02		0.05	0.05	0.05	0.06
0.18	0.01	0.01	0.01	0.01		0.03	0.03	0.03	0.04
0.2	0.00	0.00	0.00	0.01		0.02	0.02	0.02	0.02
0.22	…	…	…	0.00		0.01	0.01	0.01	0.01
0.24	…	…	…	…		0.01	0.01	0.01	0.01
0.26	…	…	…	…		0.00	0.00	0.00	0.01
0.28	…	…	…	…		…	…	…	0.00
0.3	…	…	…	…		…	…	…	…
0.32	…	…	…	…		…	…	…	…
0.34	…	…	…	…		…	…	…	…

Table 2 : Comparison in the linear kinetic case of the Modified Active Walker method (MAW) to the analytical solution (ANA), the Finite Cell Method (FCM) and the Finite Difference Method (FDM) given by *Sun* [34].

9. Figures

Figure 1.

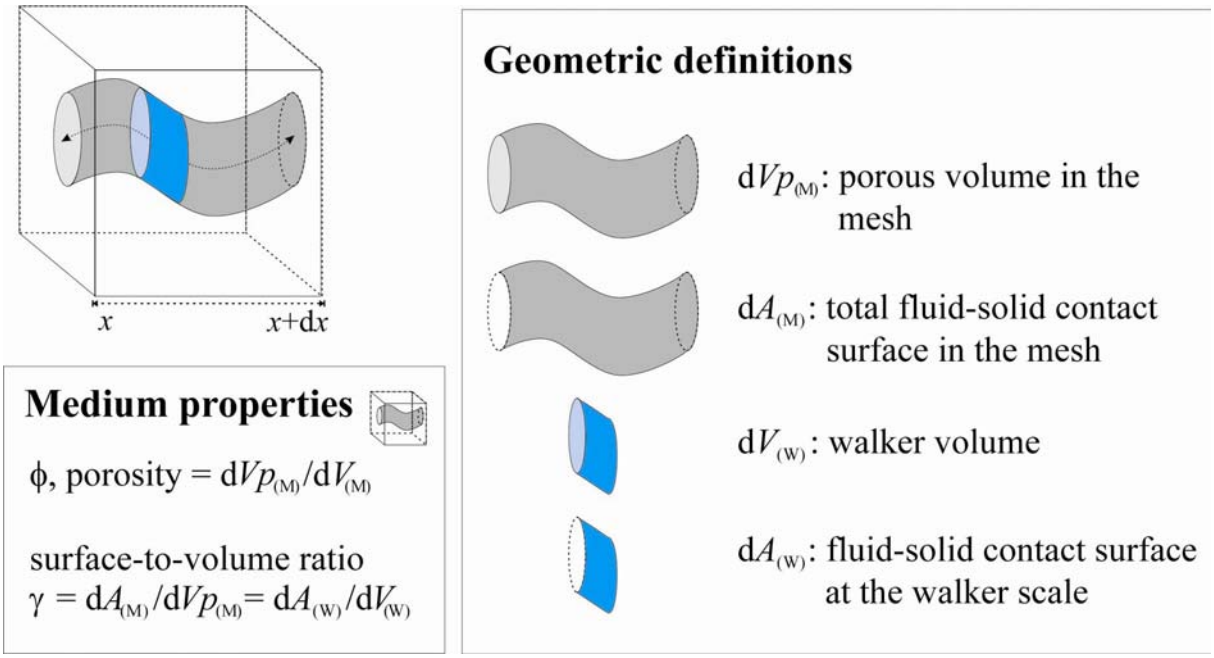


Figure 2.

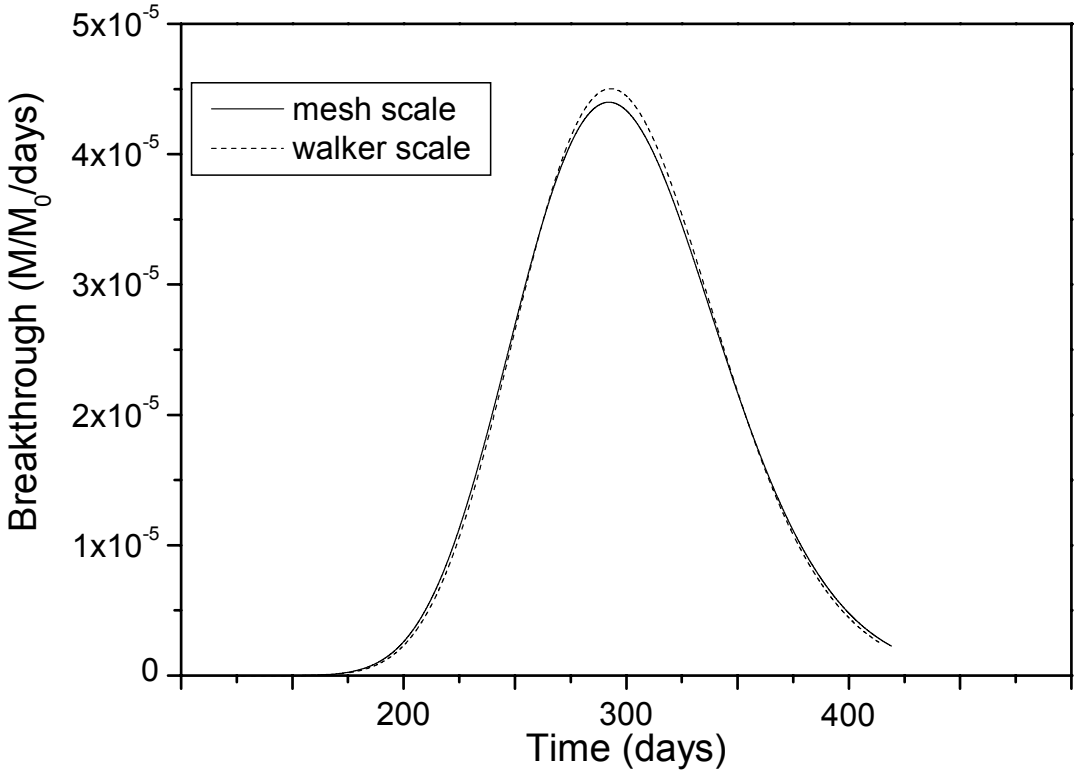

5x10-5
4x10-5
3x10-5
2x10-5
1x10-5
0
Breakthrough (M/M0/days)
mesh scale
walker scale
200
300
400
Time (days)

Figure 3.

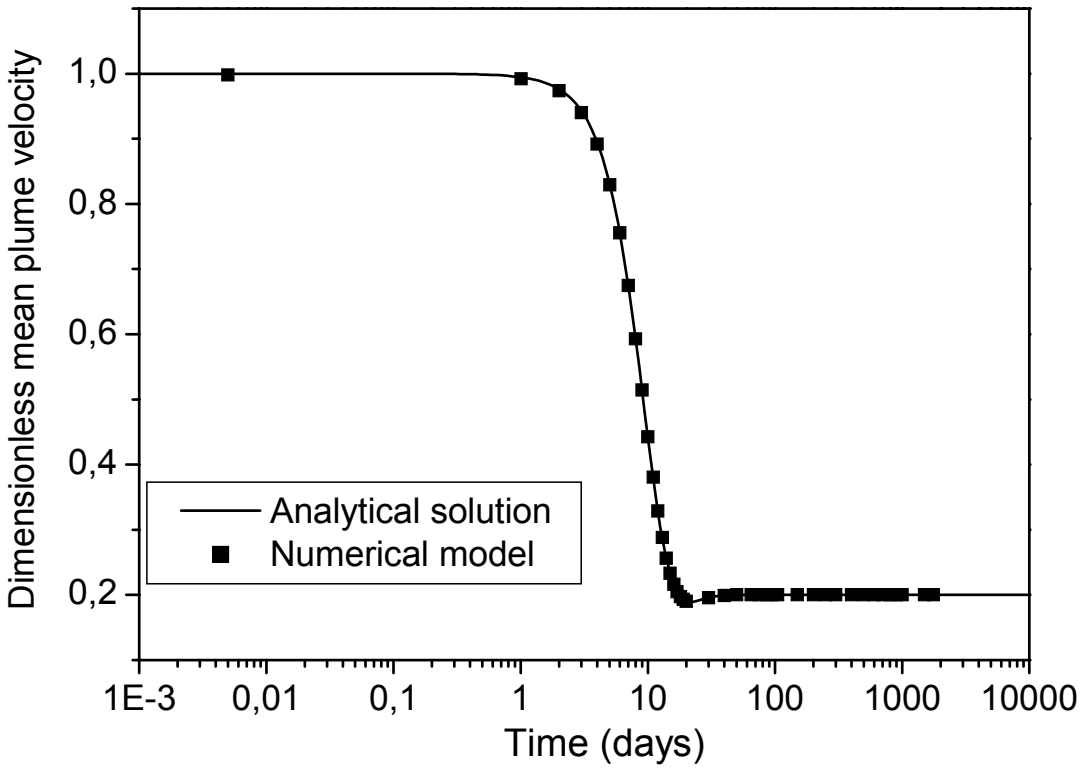

Dimensionless mean plume velocity
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
Analytical solution
Numerical model
1E-3
0,01
0,1
1
10
100
1000
10000
Time (days)

Figure 4.

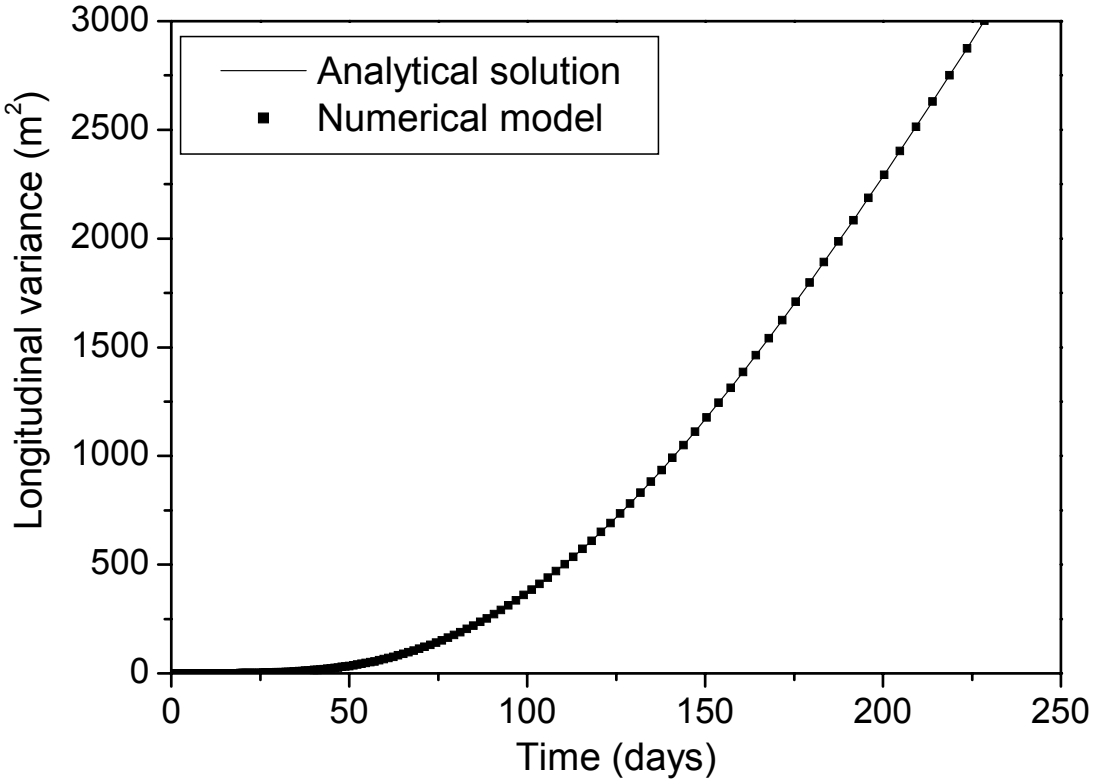

Analytical solution
Numerical model
Longitudinal variance (m²)
Time (days)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
0
50
100
150
200
250

Figure 5.

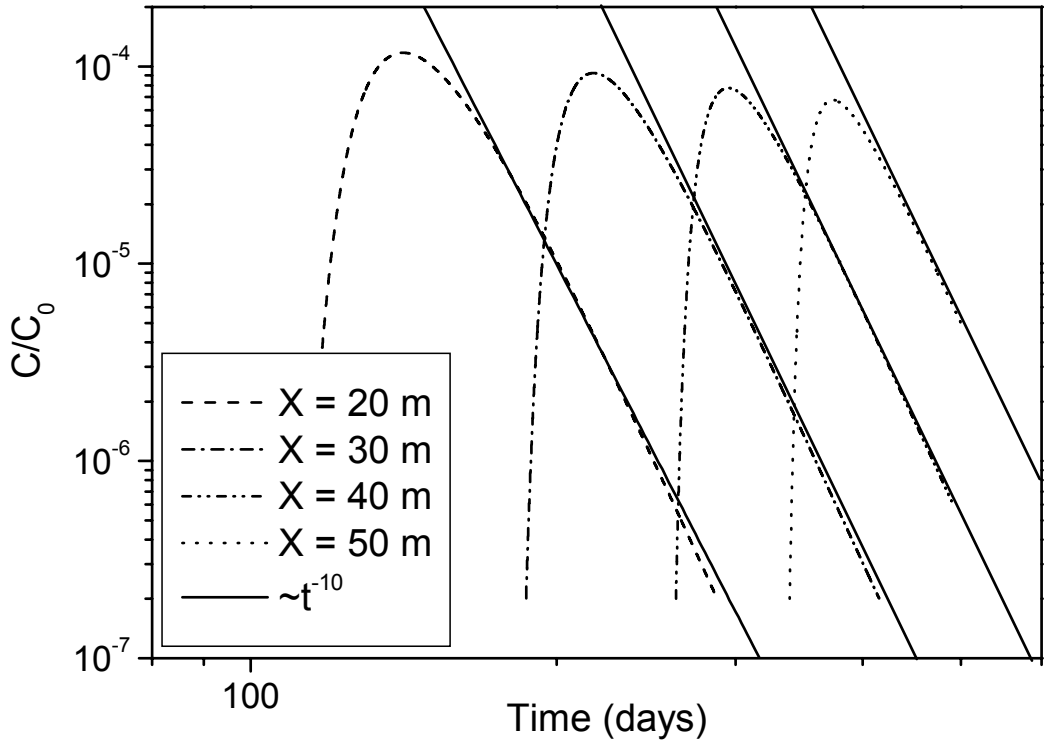
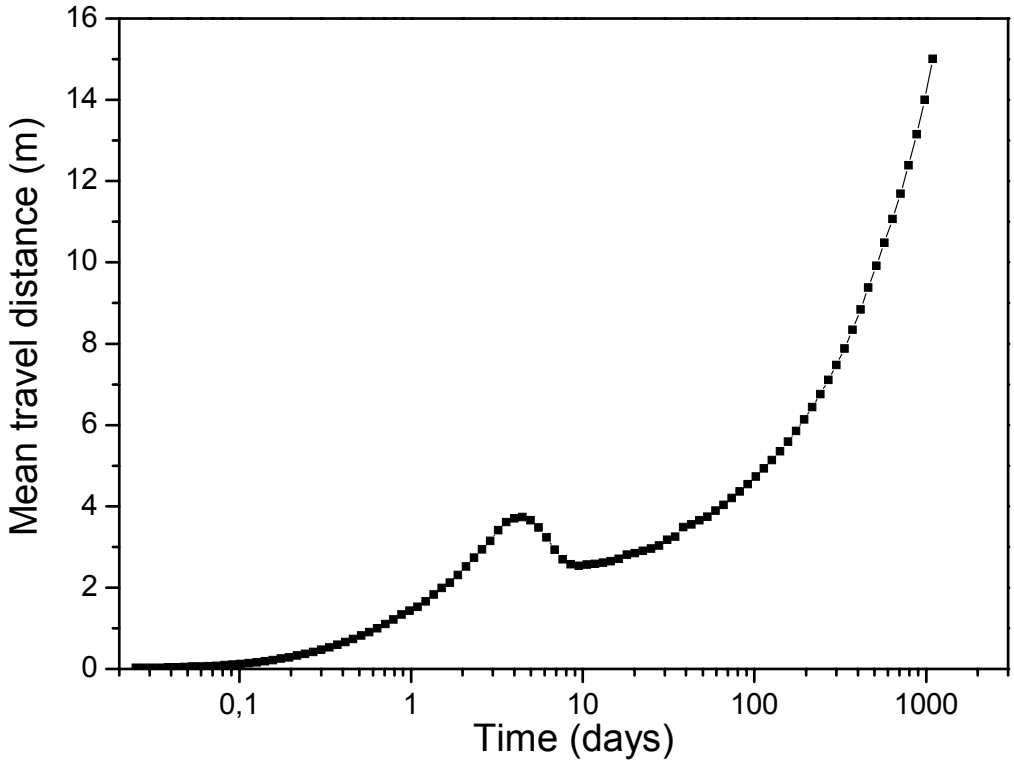


Figure 6.


Mean travel distance (m)
Time (days)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0,1
1
10
100
1000

3. TRANSPORT EN MILIEU PHYSIQUEMENT HOMOGÈNE

Nous considérons dans cette partie le transport de soluté dans un milieu physiquement homogène. Ces résultats constitueront un cas limite pour la recherche de paramètres macroscopiques effectifs du transport en milieu hétérogène. Les paramètres physiques tels que la porosité, ϕ, le rapport surface-sur-volume, γ ($m^{-}1$), le coefficient de dispersion locale D (m^2/s) et la vitesse du fluide U (m/s) sont donc ici des constantes du problème. L'équation d'advection-dispersion-réaction (II.26) régissant le transport local de soluté en 1D se simplifie alors :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \gamma\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = -U\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \tag{II.59}$$

Afin de décrire complètement le transport, il faut ajouter à cette équation l'équation du transfert de masse local ainsi que les conditions initiales et aux limites. Dans le cas d'une sorption cinétique non linéaire de type Freundlich, le transfert de masse est donné par l'équation (II.27) :

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha(x)\cdot\left(K_a(x)\cdot C^n - S\right) \tag{II.27}$$

Nous voyons que le transport des contaminants dépend d'un certain nombre de paramètres dont la valeur peut varier voire spatialement varier. Ainsi dans les prochains paragraphes, nous ferons varier les paramètres caractéristiques de la réaction chimique (α, n, K_a) ainsi que les conditions aux limites et conditions initiales. Nous considérerons successivement :

- l'injection d'un pulse dans un milieu initialement non contaminé, nous comparerons les résultats obtenus avec les deux cas limites, sorption cinétique linéaire (n=1) et sorption de type Freundlich à l'équilibre ($\alpha\rightarrow\infty$) ;
- l'effet d'une modification des conditions initiales : temps d'injection, forme de l'injection, départ sur la phase solide ; nous comparerons dans ce cas, les résultats obtenus avec ceux obtenus pour une injection instantanée ;
- l'effet d'une hétérogénéité chimique du milieu.

Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement au processus de dispersion dans le cas d'une partition non linéaire.

3.1. COMPORTEMENT EN SOLUTION D'UN PANACHE INJECTE SOUS FORME DE PULSE DANS UN MILIEU CHIMIQUEMENT HOMOGENE

Dans cette partie, nous considérons que le milieu est chimiquement homogène c'est à dire que les paramètres caractéristiques des réactions chimiques, α, n, et K_a, sont également des constantes. L'équation du transfert de masse s'écrit alors simplement :

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha\left(K_a C^n - S\right) \tag{II.60}$$

De plus, nous nous intéressons au comportement en phase aqueuse d'un panache de soluté injecté sous forme de pulse dans un milieu initialement non contaminé. La concentration initiale en solution peut alors être décrite par un Dirac :

$$C(x,0) = C_0\cdot\delta(x) \tag{II.61}$$

où C_0 est la masse initiale injectée dans l'aquifère. Et la masse initialement adsorbée s'écrit simplement:

$$S(x,0) = 0 \tag{II.62}$$

Nous présentons le comportement d'un panache dans les cas limites $\alpha \rightarrow \infty$ et n=1, avant de développer les résultats que nous obtenons dans le cas plus général d'une sorption cinétique non linéaire.

3.1.1. Cas limite 1 : $\alpha \rightarrow \infty$, sorption non linéaire à l'équilibre (synthèse biblio)

Dans ce paragraphe, le transfert de masse est considéré comme instantané ($\alpha \rightarrow \infty$). L'équation (II.60) se réduit simplement à l'isotherme de Freundlich (II.7).

Pour une dispersivité locale nulle ou très faible (D~0), dans le cas d'une sorption non linéaire à l'équilibre, l'effet de la nonlinéarité est négligeable et le comportement du panache est similaire au cas linéaire (Bosma et van der Zee 1995). En effet, dans ce cas, le Dirac injecté reste un Dirac aussi bien en solution que sur la phase adsorbée. La réactivité chimique entraîne une partition du soluté entre la phase en solution et la phase adsorbée. Sans dispersion initiale, la réactivité chimique à l'équilibre ne crée pas de dispersion. Nous considérons donc un panache soumis à une sorption non linéaire à l'équilibre dans un milieu dans lequel la dispersion locale n'est pas négligée.

La littérature nous donne des indications du comportement du panache dans de telles conditions (Tompson 1993, Srivastava et Brusseau 1996, Abulaban et al. 1998). La dispersion locale entraîne un étalement du panache et une diminution de la concentration, notamment aux extrémités du panache. Or, pour une sorption non linéaire, l'intensité de sorption et le retard local augmentent lorsque la concentration diminue (cf. paragraphes I.4.2.1.3. et I.4.3.3.1.). Ceci entraîne que :

- le soluté s'adsorbe plus et sa vitesse diminue, en particulier aux extrémités du panache ;
- la masse en solution diminue ;
- le panache s'étend et la dispersion augmente ;
- le retard dû à la sorption augmente avec la non linéarité. Plus la non linéarité est forte, plus le retard est important.

Dans les premiers instants, la concentration de soluté en solution est encore importante et ainsi, ce comportement est moins marqué pour de petites valeurs de n car pour des fortes concentrations la sorption est alors moins forte (cf. Fig. I.9(b)). Néanmoins, très rapidement, c'est l'inverse : les effets augmentent quand n diminue. Par ailleurs, le soluté situé aux extrémités du panache avance moins vite que le soluté situé près du pic. Cet effet différentiel du retard entre les zones de différentes concentrations crée une asymétrie du panache : une queue avançant lentement derrière un front abrupt bien défini avançant plus rapidement. Il en résulte une dispersion qui augmente avec le temps. D'autre part, en queue de panache, le coefficient de retard augmente et donc la désorption du soluté diminue. Quand la concentration tend vers zéro le coefficient de retard tend vers l'infini ce qui signifie que pour de faibles concentrations le soluté ne sera quasiment pas mobile. Il en résulte une queue de panache qui s'étire. En théorie, la queue du panache s'étend en arrière jusqu'au point d'injection. Par conséquent, un soluté qui a envahi un site ne sera jamais totalement récupéré.

Le panache n'est donc pas symétrique : il a un front abrupt et une longue queue de restitution, d'autant plus longue que la partition est non linéaire. La courbe de restitution montre que la panache est dévié vers la gauche (Tompson 1993, Abulaban et al. 1998). Pour un soluté injecté instantanément, Jaekel et al. (1996) ont prédit que la courbe de restitution à une position donnée décroît de façon asymptotique comme une loi de puissance d'exposant 1/1-n. Ce qui signifie que la forme de la queue de restitution ne dépend pas du temps.

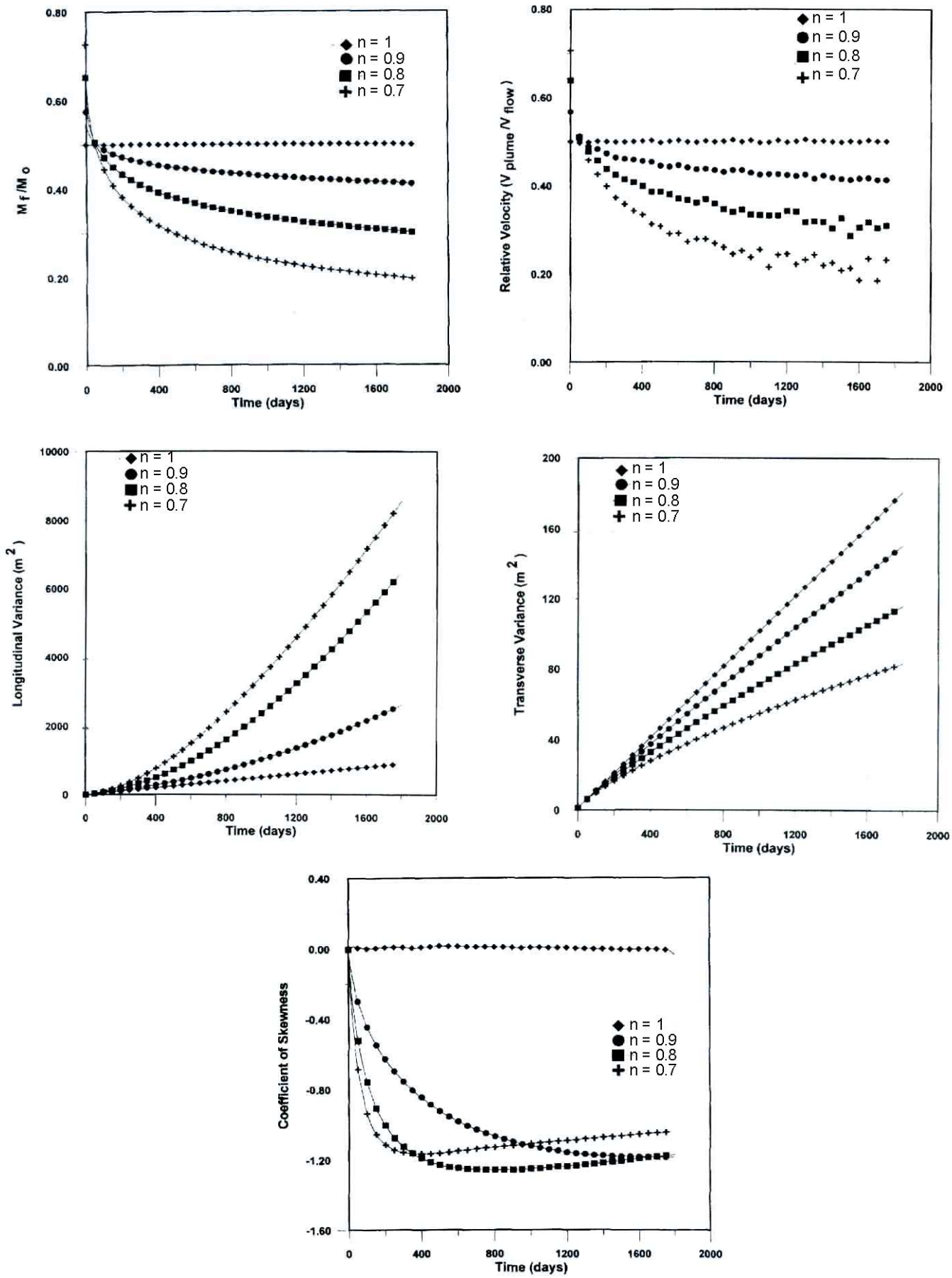
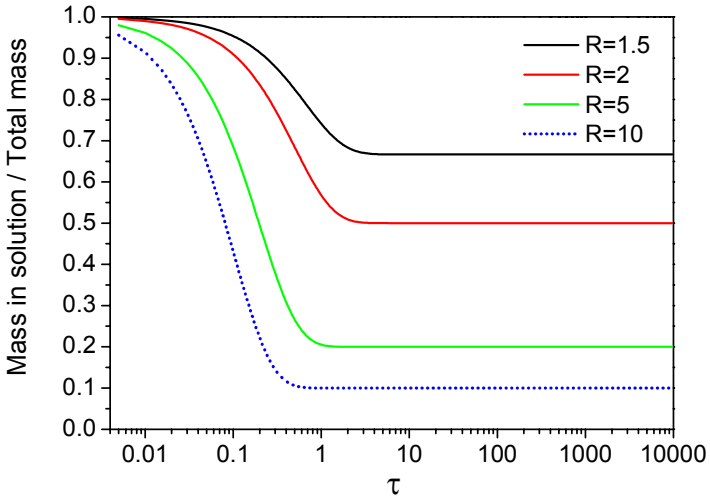
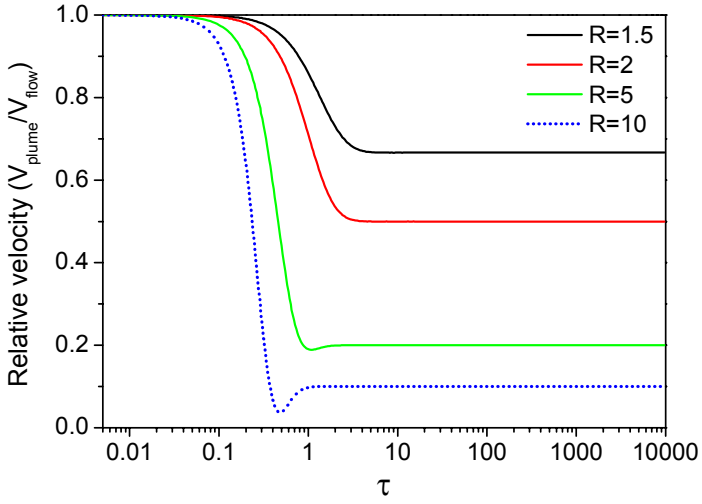
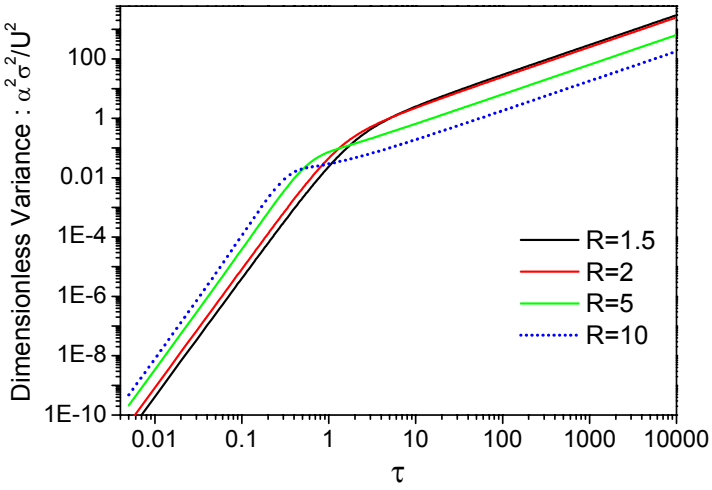
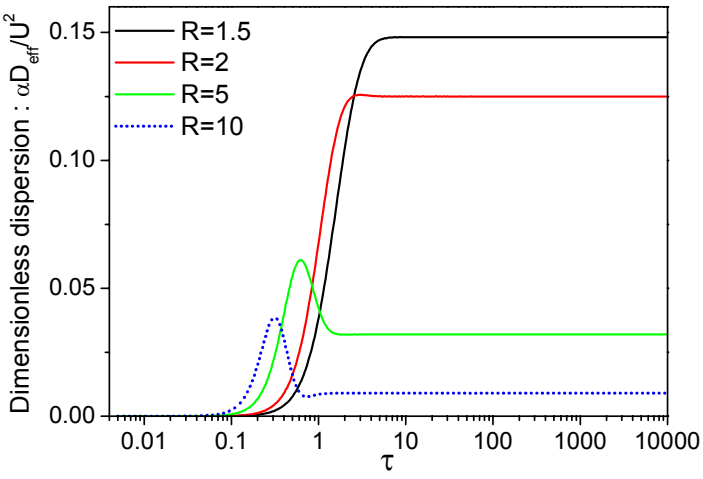


Planche II.1 – Moments spatiaux obtenus par Abulaban et al. (Abulaban et al. 1998) *pour une sorption de type Freundlich à l'équilibre en milieu homogène*









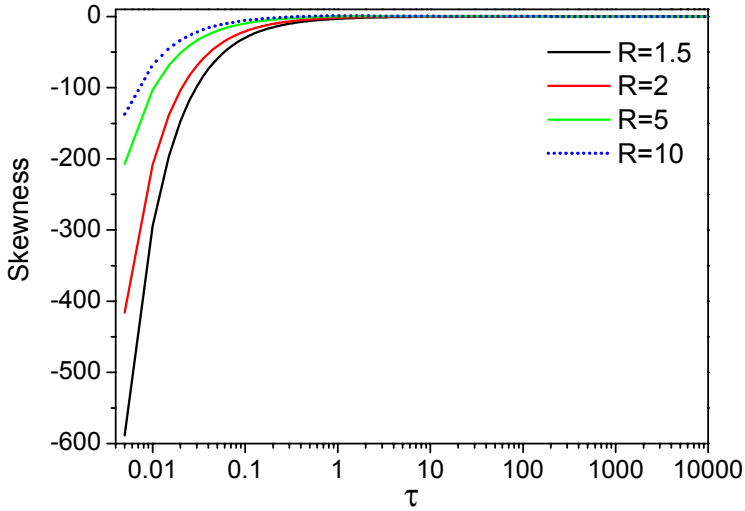


Planche II.2 – Moments spatiaux adimensionnels dans le cas d'une sorption cinétique linéaire en milieu homogène sans dispersion locale

La concentration en solution diminue non linéairement dans le temps du fait de l'augmentation de l'intensité de la sorption lorsque la concentration diminue. Dans un premier temps, la concentration est encore relativement importante ; ainsi le panache au n le plus petit est celui qui se sorbe le moins et la sorption augmente quand n augmente. Mais très rapidement, la tendance s'inverse : la sorption augmente avec la nonlinéarité (cf. Planche II.1.). Jaekel et al. (1996) ont montré que la masse en solution à un instant donné (moment spatial d'ordre zéro) est proportionnelle à t^{n-1}.
La vitesse décroît non linéairement dans le temps du fait de la décroissance de la concentration et de l'augmentation du coefficient de retard correspondante. Cette décroissance est plus rapide dans les premier temps car la diminution de la concentration est plus forte. Dans un premier temps, le panache au n le plus petit est le plus rapide et la vitesse diminue quand n augmente. Mais très rapidement, le panache régi par une sorption linéaire devient le plus rapide et la vitesse du panache diminue avec n (cf. Planche II.1). A long terme, la courbe de la vitesse du panache normalisée par la vitesse du fluide est en fait identique à la courbe de la masse de soluté en solution normalisée par la masse initiale injectée. Ainsi les coefficients de retard de masse moyenne et de vitesse moyenne sont égaux. Vereecken et al. (2002) démontrent effectivement que la vitesse du soluté évolue en t^{n-1}.

La nonlinéarité augmente la dispersion. La variance longitudinale augmente non linéairement avec le temps, d'autant plus que la partition est non linéaire. L'augmentation de la variance est principalement due à l'étirement de la queue derrière le panache et non à l'étalement du front qui devient lui de plus en plus net. La forme du panache est surtout modifiée dans la direction longitudinale, comme le montre la forte augmentation de la variance spatiale longitudinale. L'étalement transverse du panache reste principalement déterminé par les processus physiques de dispersion. Par conséquent, la nonlinéarité de la sorption n'a donc pas d'influence sur la variance spatiale transverse.
Comme nous venons de le dire, la distribution du panache n'est pas symétrique ce qui est souligné par un coefficient d'asymétrie négatif (cf. Planche II.1). Le coefficient d'asymétrie semble tendre asymptotiquement vers une valeur constante indiquant que la forme du panache demeure constante.

En résumé, dans le cas où la dispersion locale n'est pas négligée, la non linéarité de la partition entraîne une diminution de la masse en solution, un ralentissement du panache, son étalement ainsi que sa déformation en un panache dissymétrique avec un front abrupt et une longue queue de restitution.

3.1.2. Cas limite 2 : *n*=1, sorption cinétique linéairement contrôlée (synthèse biblio)

Nous considérons ici une sorption linéaire (i.e. n=1) sous contrôle cinétique (équation (II.13)). La vitesse de réaction est donc α et nous considérons également le coefficient de retard idéal R, donné par l'équation (II.6).

Du fait de la cinétique de réaction la partition locale ne se déroule pas à l'équilibre. Cela entraîne des comportements moyens du panache, différents du cas d'une sorption instantanée. La littérature fournit des expressions analytiques de moments spatiaux (Dagan et Cvetkovic 1993, Quinodoz et Valocchi 1993, Cvetkovic et Dagan 1994, Hu et al. 1995, Michalak et Kitanidis 2000) représentés sur la planche II.2, et des moments temporels (Selroos et Cvetkovic 1992, Cvetkovic et Dagan 1994) sur lesquels nous nous basons pour résumer le comportement d'un panache subissant une sorption linéaire cinétiquement contrôlée. Nous pouvons définir plusieurs temps caractéristiques du trajet du panache dans le milieu. Considérons un pulse de soluté injecté au temps $t0$. Nous définissons les temps suivants:

$t1$: la sorption devient significative ;
$t2$: la désorption commence ;
$t3$: toute la masse injectée s'est adsorbée au moins une fois.

Dans les tous premiers instants, entre $t0$ et $t1$, la cinétique empêche la sorption : la masse de soluté se trouve alors majoritairement en phase liquide et se comporte comme un élément inerte. Lorsque la sorption devient significative ($t1$), la masse en solution diminue (baisse du moment d'ordre zéro) mais

se comporte toujours comme un élément inerte (vitesse moyenne égale à la vitesse du fluide). Ainsi tant que la désorption n'est pas significative, la distribution du soluté en phase liquide est unimodale et son comportement reste celui d'un élément inerte. Lorsque la désorption commence ($t2$), la distribution devient bimodale car la masse en solution est divisée en deux fractions : en aval, une fraction de soluté qui n'a pas encore été adsorbée et qui se déplace donc avec le fluide et en amont, une fraction de soluté qui se désorbe. Cette distribution bimodale est appelée phénomène de double pic puisque la distribution du panache a alors deux pics. Le comportement moyen du soluté en solution devient une combinaison entre le comportement d'un élément inerte et celui d'un élément réactif. Tant que la première fraction représente plus de 50% de la masse en solution, celle-ci impose son comportement au comportement moyen du panache qui reste monotone dans le temps. Mais lorsque la fraction en amont devient majoritaire le comportement moyen du panache peut présenter une anomalie. Supposons que la première fraction soit loin devant la masse adsorbée. Lorsque la fraction désorbée représente plus de 50% de la masse en solution, il y a plus de soluté entrant en solution à l'extrémité amont du panache qu'à l'extrémité avale. Par conséquent, la vitesse moyenne du panache diminue et si la distance entre les deux fractions est suffisamment grande la position du centre de masse du soluté en solution recule. Le vitesse moyenne du panache devient alors temporairement négative bien qu'aucune molécule de soluté ne recule!

Dans tous les cas, la sorption augmente avec le temps, comme l'indique la diminution de la masse de soluté en solution (moment d'ordre zéro) et la partition évolue jusqu'à ce que la fraction avale disparaisse. Lorsque tout le soluté a été adsorbé au moins une fois ($t3$) la distribution redevient unimodale : le double pic disparaît. Dans le cas linéaire, le panache adopte alors un comportement asymptotique idéal : masse en solution constante égale à M_0/R, vitesse égale à la vitesse retardée, U/R, coefficient de dispersion effectif constant et coefficient d'asymétrie nul. Soulignons néanmoins que le coefficient de dispersion asymptotique est supérieure à celui obtenu dans le cas d'une sorption linéaire à l'équilibre : la cinétique entraîne donc une dispersion supplémentaire.

Dans le cas où la partition est non linéaire, nous pouvons nous demander ce que devient le double pic et si l'effet de la cinétique modère ou augmente celui de la nonlinéarité.

3.1.3. Effet couplé de la non linéarité et de la cinétique

3.1.3.1. Description du système

Afin d'étudier quantitativement l'impact du couplage cinétique - non linéarité nous avons choisi de nous affranchir de l'effet de la dispersion locale. Nous montrerons (cf. paragraphe II.3.4.1.) que l'effet de la dispersion locale sur le transport de soluté est effectivement négligeable à long terme dans le cas d'une sorption non linéaire cinétiquement contrôlée. Dans la suite, nous fixerons donc D=0 c'est à dire que le soluté migre uniquement par advection à travers le milieu.

Des équations sans dimension peuvent être utilisées pour améliorer notre compréhension de l'impact des divers paramètres et processus sur le transport. Dans le cas d'un milieu chimiquement et physiquement homogène, nous pouvons définir les paramètres adimensionnels suivants :

- un temps adimensionnel : $\tau = \alpha t$

- une coordonnée adimensionnelle : $x^* = \dfrac{\alpha x}{U}$ (II.63)

- des concentrations adimensionnelles : $C^* = \dfrac{C}{C_0}$ et $S^* = \dfrac{\gamma S}{C_0}$

Avec ces définitions, les équations régissant le transport de soluté par advection peuvent être réécrites de la façon suivante :

$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau} + \frac{\partial S^*}{\partial \tau} = -\frac{\partial C^*}{\partial x^*} \qquad \text{(II.64)}$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial \tau} = K^* C^{*n} - S^* \tag{II.65}$$

où K^* est un paramètre adimensionnel s'écrivant $K^* = \gamma K_a C_0^{n-1}$ qui peut s'exprimer à partir du coefficient de retard local de Freundlich R_F (défini dans le paragraphe I.4.3.3.1.) de la façon suivante :

$$K^* = \frac{R_F(C_0) - 1}{n} \tag{II.66}$$

L'étude adimensionnelle réduit donc le nombre de paramètres indépendants du système à deux paramètres : le coefficient de Freundlich, n et le paramètre K^*. C'est l'effet de la variation de ces deux paramètres sur le comportement du panache que nous étudions par la suite. La constante de réaction α est incluse dans le paramètre de temps adimensionnel τ. Nous présentons les résultats des simulations numériques en terme de moments spatiaux et de leurs dérivées exprimés en fonction de τ et accessoirement en terme de courbes de restitution. Ceci nous permettra alors d'en déduire l'influence de la constante de réaction α. Comme nous nous sommes placés dans un milieu homogène, sans dispersion locale, le comportement du soluté se réduit à un comportement monodimensionnel et nous n'avons donc pas besoin d'étudier les moments transverses. Le champ de vitesse s'étend sur une distance adimensionnelle L_d^*=1000, discrétisée en 20000 mailles. Les dimensions du domaine physique ont été choisies de façon à pouvoir observer le comportement du panache à long terme.

3.1.3.2. Effets de la non linéarité

Les graphes de la planche II.3 présentent les moments spatiaux obtenus pour K^*=4 pour des valeurs du coefficient n comprises entre 1 et 0,7.

Nous constatons que dans les premiers instants du trajet (i.e. τ<2 environ), les moments spatiaux ont globalement les mêmes comportements que dans le cas d'une sorption cinétique linéaire (n=1). Nous pouvons en particulier souligner :

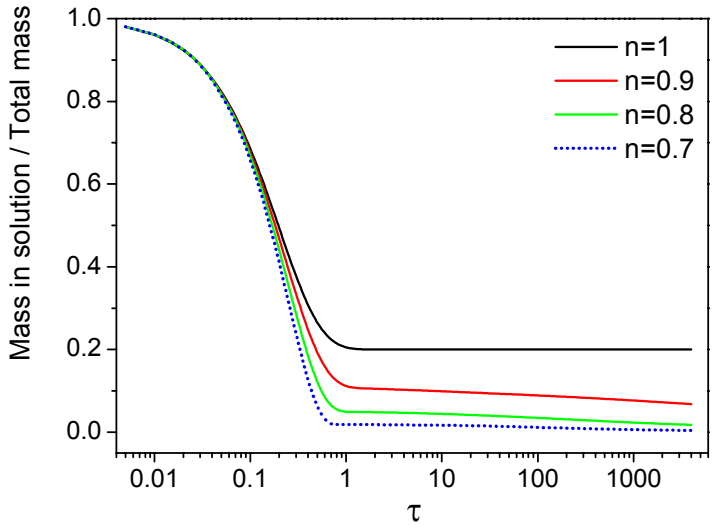
- le comportement globalement inerte des premiers et seconds moments du panache à très court terme (i.e. τ<0,1),
- l'existence d'anomalies des moments spatiaux. Dans le cas d'une sorption cinétique non linéaire, il s'agit d'une chute de la vitesse, d'un pic suivi d'une baisse du coefficient de dispersion et d'un pic du coefficient d'asymétrie,
- un coefficient d'asymétrie négatif tendant rapidement vers zéro.

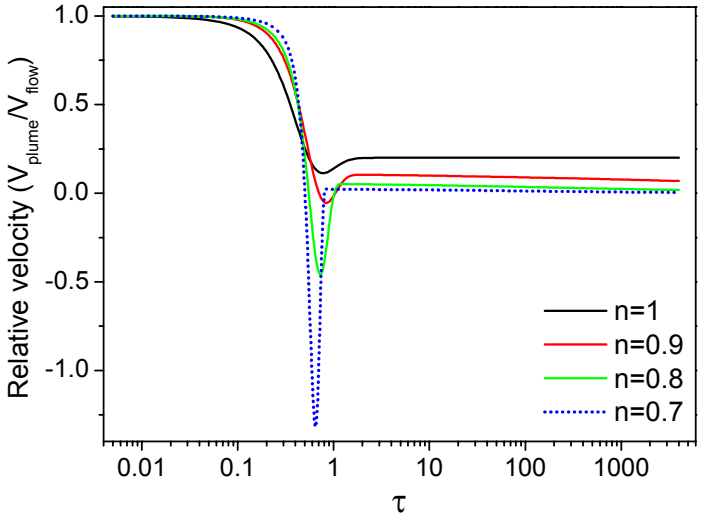
Nous en déduisons que pour une partition non linéaire, la cinétique continue à influencer le comportement à court-terme du panache. De plus, la nonlinéarité amplifie l'effet de la cinétique à court-terme :

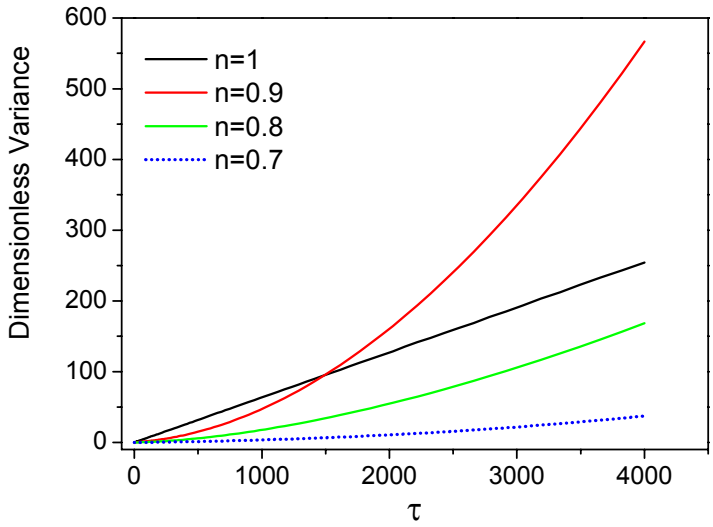
- la vitesse moyenne du panache augmente lorsque la valeur de n diminue ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à l'équilibre (cf. 3.1.3.1.) ; l'effet de la nonlinéarité s'ajoute alors à celui de la cinétique pour retarder la sorption ;
- le coefficient de dispersion peut être temporairement négatif ;
- les phénomènes associés au double pic sont amplifiés par la nonlinéarité.

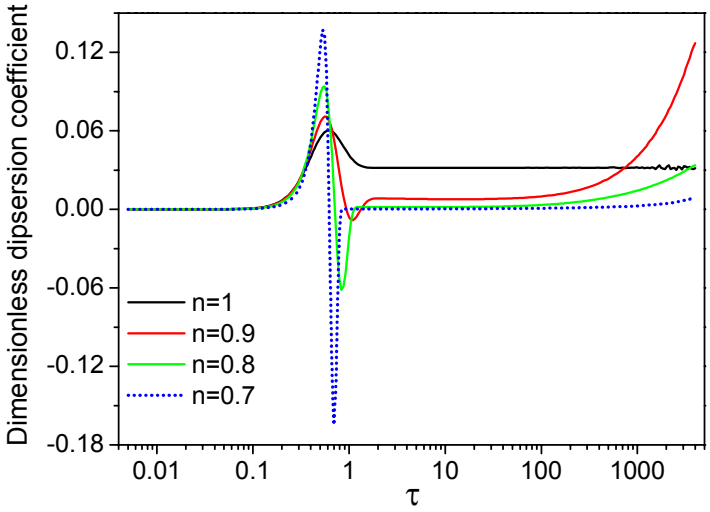
A l'inverse, les comportements asymptotiques des moments spatiaux semblent être influencés par la nonlinéarité car ils sont généralement similaires à ceux décrits par Abulaban et al. (1998) dans le cas d'une sorption non linéaire à l'équilibre:

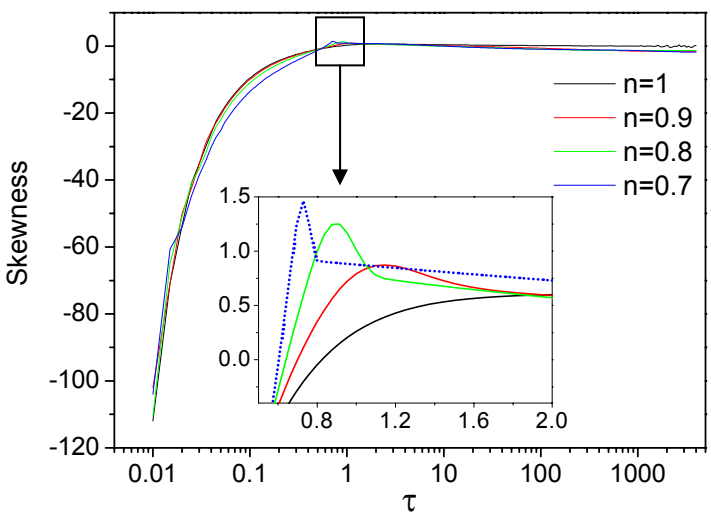
- la masse en solution ne tend pas vers une constante mais diminue doucement et non linéairement avec le temps, d'autant plus que la non linéarité est forte ;
- la vitesse moyenne ne tend pas vers une constante mais diminue de façon similaire à la masse en solution ;











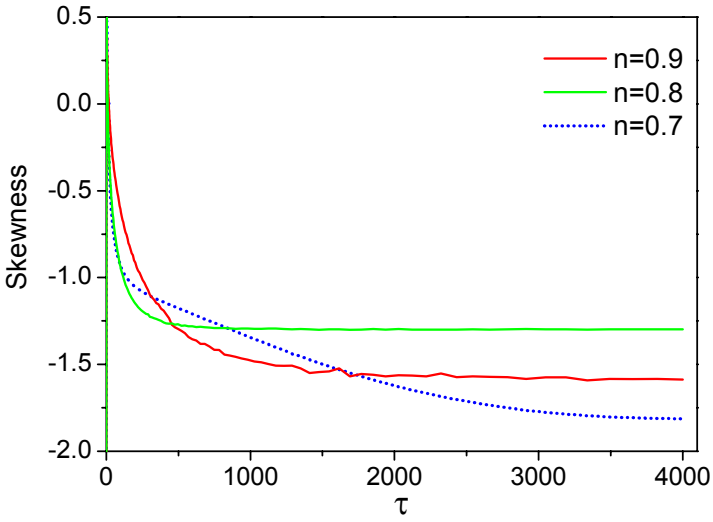
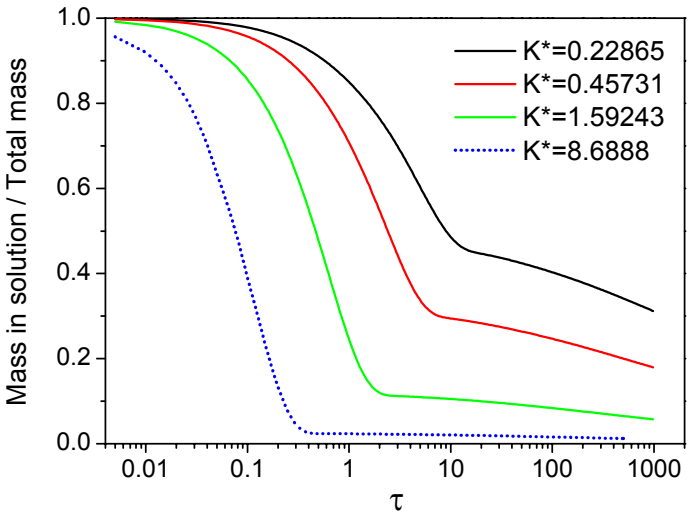
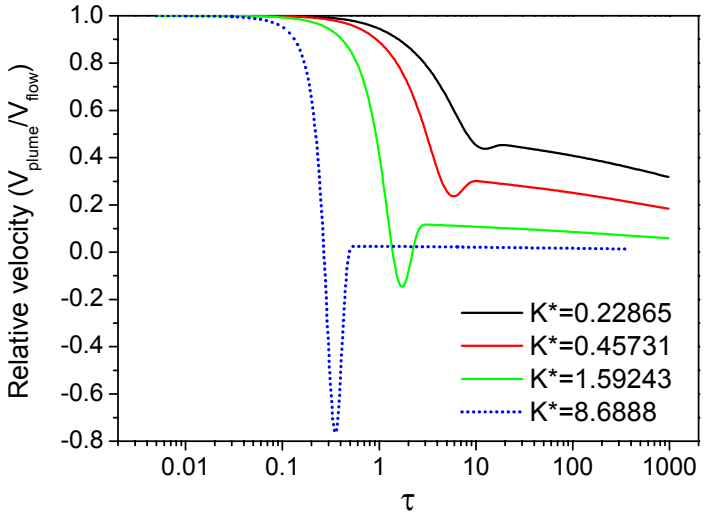
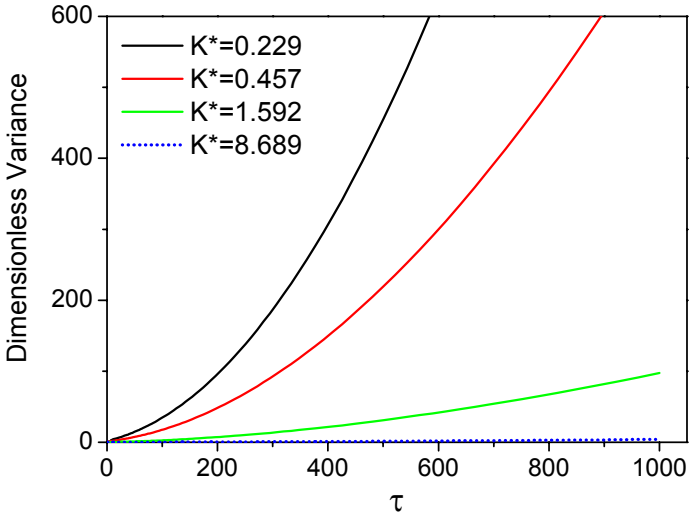
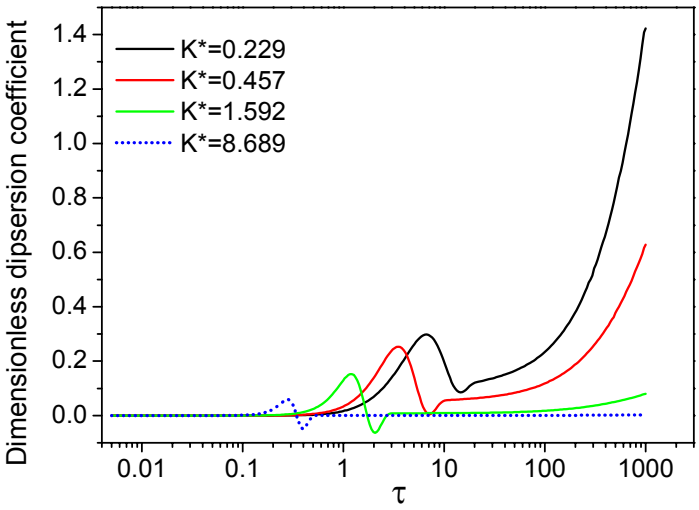


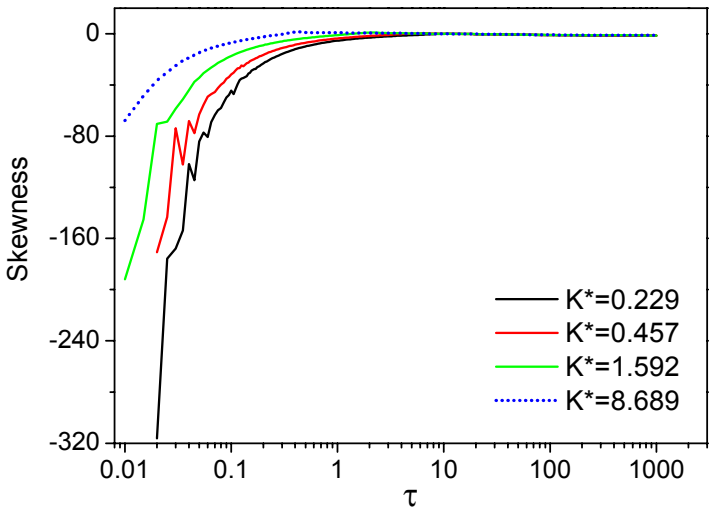
Planche II.3 - Moments spatiaux adimensionnels – Effet de n (K=4 ; pulse)*











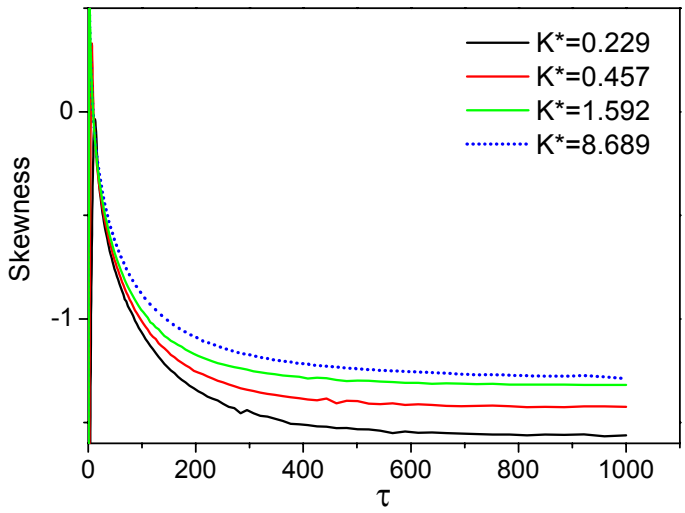


Planche II.4 – Moments spatiaux adimensionnels – Effet de K (n=0,8 ; pulse)*

- la variance augmente non linéairement avec le temps et sa pente augmente fortement. Soulignons toutefois que dans cet exemple, malgré le large intervalle de temps considéré, la variance associée à la plus forte nonlinéarité reste la plus faible alors que dans le cas d'une sorption à l'équilibre, Abulaban et al. (1998) ont montré que la variance augmentait plus rapidement pour de faibles valeurs de n.
- le coefficient d'asymétrie est négatif.

Enfin, nous observons que pour tous les moments spatiaux, plus la non linéarité est importante, plus le comportement asymptotique est atteint rapidement. Il semble donc que, à court terme, la cinétique domine le comportement moyen du panache et que la nonlinéarité l'accentue. A long terme, c'est la nonlinéarité qui impose son effet au comportement moyen du panache. Nous reviendrons sur l'effet associé de la nonlinéarité et de la cinétique sur le double pic ainsi que sur le comportement asymptotique du panache dans les prochains paragraphes.

3.1.3.3. Effet de K*

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet de la variation de K^* sur le comportement du soluté. La planche II.4 présente l'effet d'une variation de K^* sur les moments spatiaux d'un panache de soluté pour n=0.8. Nous constatons que lorsque K^* augmente :

- le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique diminue ;
- les phénomènes associés au double pic sont accentués ;
- la masse en solution diminue ;
- la vitesse moyenne du panache diminue ;
- la variance augmente dans les tous premiers instants et diminue ensuite ;
- l'asymétrie de la distribution diminue.

D'après l'équation $K^* = \gamma K_a C_0^n$, une augmentation de K^* correspond à une sorption plus importante et/ou une désorption plus faible ce qui explique qu'il y ait moins de masse en solution, un retard plus important donc une vitesse plus faible et par conséquent, un étalement moins important. Nous reviendrons sur l'effet de K^* sur le comportement asymptotique et sur les phénomènes de double pic dans les prochaines parties.

3.1.3.4. Comportement asymptotique

D'après les résultats précédents, nous faisons l'hypothèse qu'à long-terme le comportement moyen du panache tend vers celui d'un panache soumis à une sorption à l'équilibre, comme cela a déjà été montré dans le cas d'une sorption linéaire. Pour vérifier cette hypothèse nous avons comparé nos résultats avec les résultats analytiques dont nous disposons dans la littérature sur le comportement asymptotique d'un panache dans le cas d'une sorption non linéaire à l'équilibre. Jaekel et al. (1996) et Vereecken et al. (2002) ont étudié de tels comportements pour des injections instantanées de soluté dans le milieu. Dans le cas d'une sorption non linéaire à l'équilibre, ils ont fait l'hypothèse qu'à long terme, $C(x,t)$ pouvait s'écrire comme le produit de deux fonctions, $\eta(t)\gamma(x)$ où $\eta(t)$ dépend uniquement du temps et $\gamma(x)$ uniquement de l'espace. Ils ont montré que $\eta(t)$ est proportionnelle à $t^{-1/1-n}$ et $\gamma(x)$ à $x^{1/1-n}$. Par ailleurs, ils ont montré que la position du front à un instant donné, $L(t)$, est proportionnelle à t^n. Les figures II.9 à II.13 montrent que tous les résultats analytiques qu'ils ont dérivés concernant le comportement asymptotique dans le cas d'une sorption à l'équilibre sont vérifiés dans le cas d'une sorption cinétiquement contrôlée, à savoir :

- la masse en solution et la vitesse moyenne du panache décroissent asymptotiquement avec le temps selon une loi puissance d'exposant n-1 (cf. Fig. II.9 et II.10) ;
- la queue de la courbe de restitution à une position donnée décroît asymptotiquement avec le temps selon une loi puissance d'exposant 1/n-1 (cf. Fig. II.11) ;

- le temps moyen d'arrivée à une position donnée augmente asymptotiquement avec la distance selon une loi puissance d'exposant 1-*n* (cf. Fig. II.12) ;
- le moment temporel d'ordre deux augmente asymptotiquement avec la distance selon une loi puissance d'exposant 2/*n* (cf. Fig. II.13).

Nous en déduisons que l'effet de la cinétique s'efface asymptotiquement au profit de la non linéarité. Le comportement asymptotique du panache est alors identique à celui d'un panache soumis à une sorption non linéaire de type Freundlich à l'équilibre.

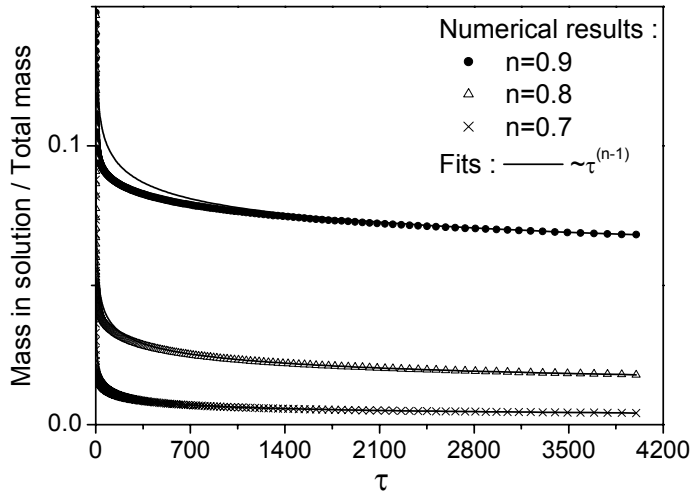


Fig. II.9 – Ajustement asymptotique du moment spatial d'ordre zéro par une loi puissance de coefficient n-1 (K=4)*

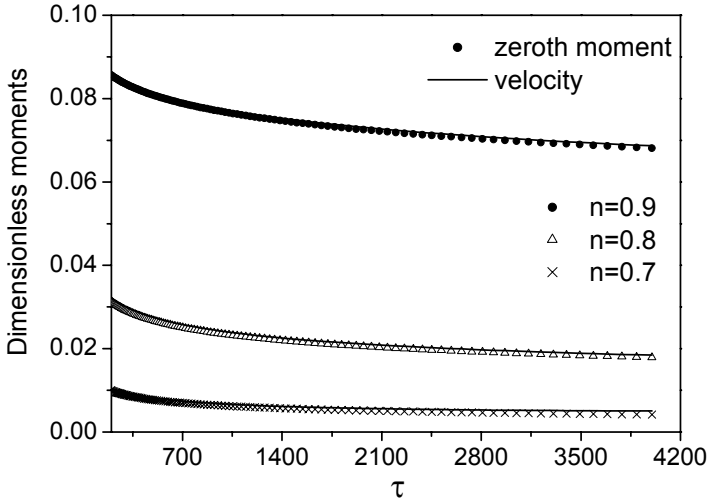


Fig. II.10 – Superposition du moment d'ordre zéro et de la vitesse moyenne du panache normalisée par le vitesse moyenne du fluide (K=4)*

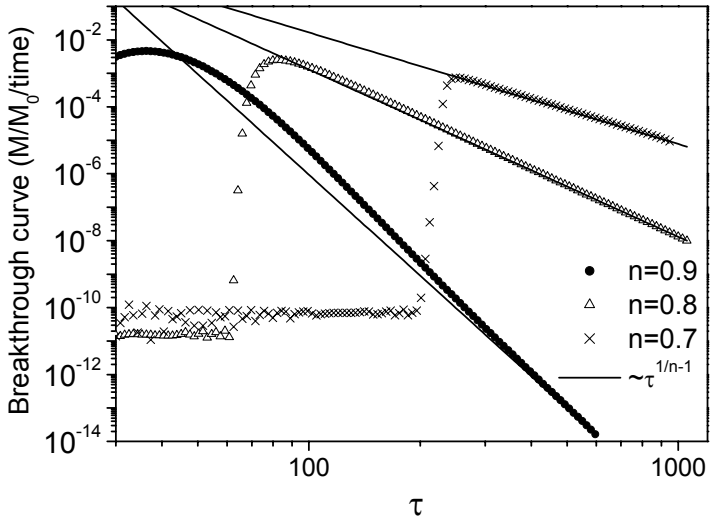


Fig. II.11 – Ajustement asymptotique de la queue de distribution de la courbe de restitution par une loi puissance de paramètre 1/n-1 (x=4 ; K*=4)*

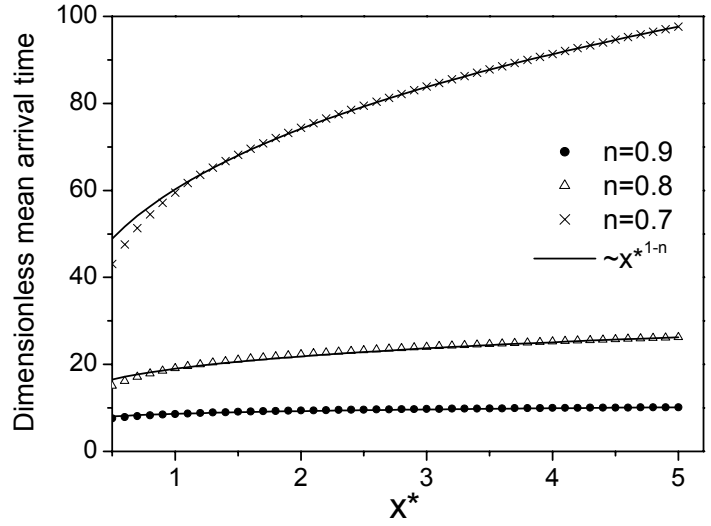


Fig. II.12 – Ajustement asymptotique du temps moyen d'arrivée par une loi puissance de paramètre1-n (K=4)*

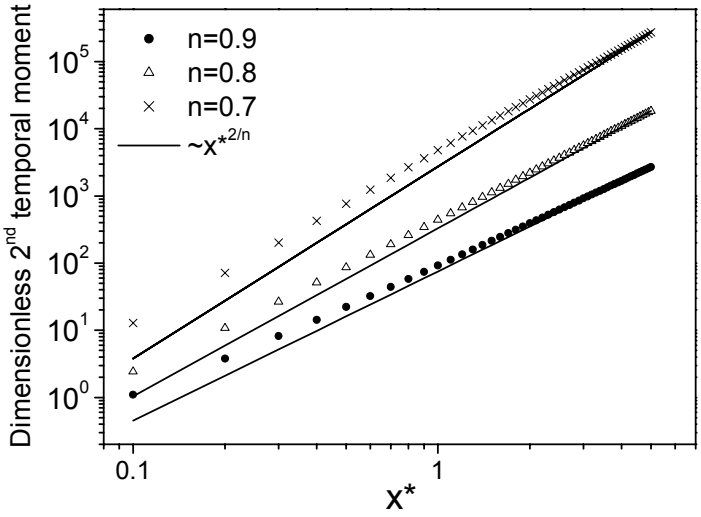


Fig.II.13 – Ajustement asymptotique du second moment temporel par une loi puissance de paramètre 2/n (K=4)*

Nous avons souhaité étudier l'effet de K* sur le comportement asymptotique. Nous avons écrit l'asymptote de la masse en solution et de la vitesse moyenne du panache sous la forme : $a\tau^{n-1}$ et nous avons tracé a en fonction de K^* (cf. Fig. II.14). Nous avons ainsi montré que la masse en solution et la vitesse moyenne du panache sont asymptotiquement proportionnelles à τ^{n-1}/K^*. De la même façon, nous montrons que le temps d'arrivée moyen à une position donnée augmente asymptotiquement proportionnellement à $K^*\tau^{1-n}$ (cf. Fig. II.15).

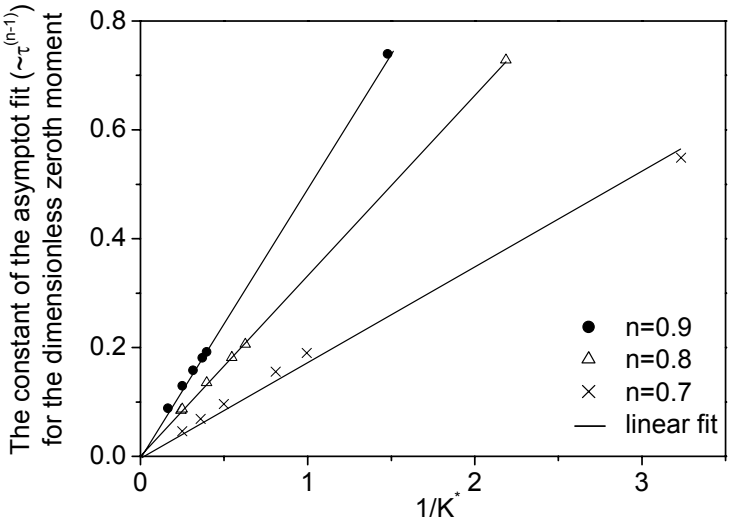


*Fig.II.14 – Constante de la loi puissance asymptote du moment spatial d'ordre zéro en fonction de l'inverse de K**

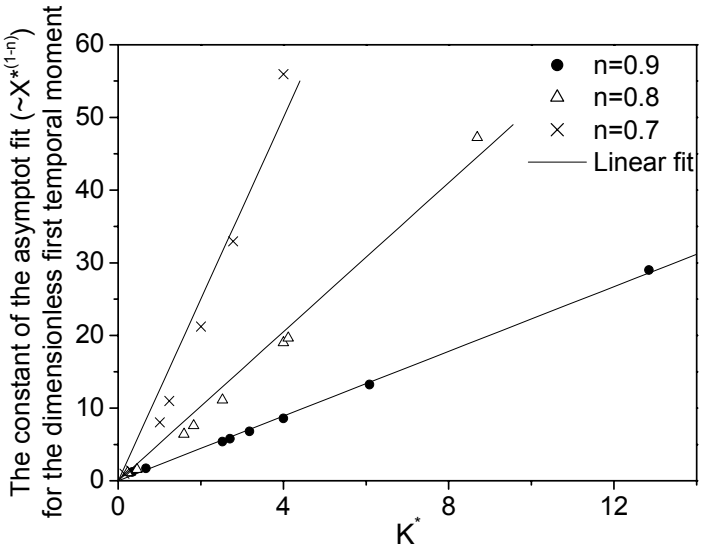


*Fig. II.15– Constante de la loi puissance asymptote du moment temporel d'ordre un en fonction de K**

En ce qui concerne la variance, nous avons prédit son comportement asymptotique en reprenant les travaux de Jaekel et Verrecken. Dans un milieu à une dimension, le comportement asymptotique du second moment spatial (cf. équation I.18 pour la définition) peut être estimé par:

$$\mu_2 \propto \int_0^{L(t)} \gamma(x)\eta(t)x^2 dx \tag{II.67}$$

soit, en remplaçant $\eta(t)$ et $\gamma(x)$ par leurs équivalences et en intégrant :

$$\begin{aligned} \mu_2 &\propto t^{-1/1-n} L(t)^{3+1/1-n} \\ \mu_2 &\propto t^{3n-1} \end{aligned} \tag{II.68}$$

Etant donné que la masse en solution diminue en t^{n-1}, le second moment spatial normalisé est proportionnel à t^{2n}. Par ailleurs, le premier moment normalisé varie en t^n et donc son carré en t^{2n}. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la variance varie en t^{2n}. Ce résultat n'est pas valable pour n=1 puisque nous avons vu que dans ce cas la variance devient asymptotiquement linéaire avec le temps. Nous pouvons faire l'hypothèse que pour n=1, les termes en t^2 du second moment spatial et du carré de la position moyenne du centre de masse s'annulent. Nous aurions alors le schéma suivant :

$$\left.\begin{aligned} \langle X^2 \rangle &\propto at^2 + bt \\ \langle X \rangle^2 &\propto at^2 \end{aligned}\right\} \sigma^2 \propto bt \tag{II.69}$$

La figure II.16 montre le bon ajustement entre les prédictions théoriques et les résultats théoriques pour $n \neq 1$. Nous avons également cherché à estimer la constante de la loi puissance asymptotique de la variance en fonction de K^*. La figure II.17 représente la constante de la loi puissance en fonction de K^* dans un graphe log-log. La constante de l'asymptote apparaît proportionnelle à $K^{*-1,75}$.

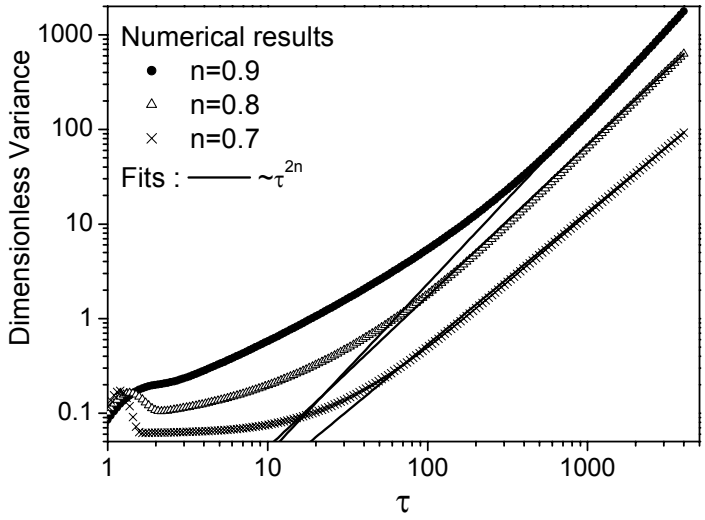


Fig. II.16– Ajustement asymptotique de la variance spatiale du panache par une loi puissance de coefficient 2n (K=4)*

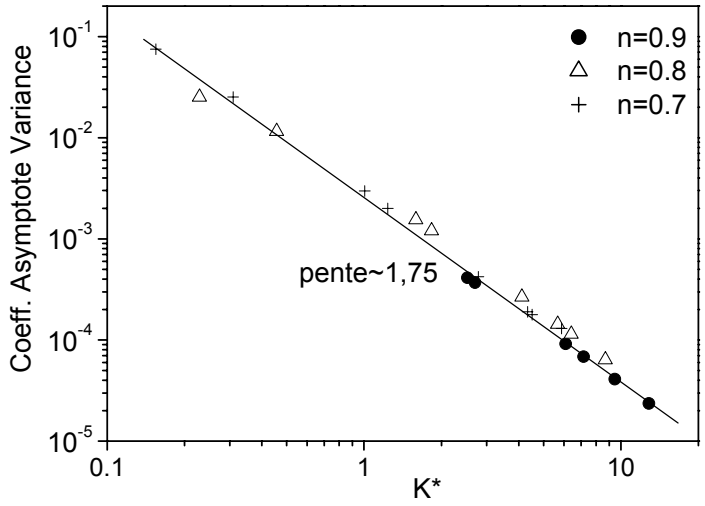


Fig. II.17– Constante de la loi puissance asymptote de la variance en fonction de K (log-log)*

Nous avons montré que le comportement asymptotique des moments spatiaux est identique à celui d'un panache soumis à une sorption non linéaire de type Freundlich à l'équilibre. En toute logique, le temps nécessaire pour atteindre ce comportement dépend de la constance cinétique, α. Plus α est grande, c'est à dire plus la vitesse de réaction est rapide, plus le comportement asymptotique est atteint rapidement. Ceci est cohérent avec l'hypothèse locale d'équilibre. Comme nous l'avons vu, K^* et n influencent également l'échelle caractéristique du temps nécessaire pour atteindre l'asymptote. Lorsque $n<1$, plus la sorption est non linéaire, c'est à dire plus la valeur du coefficient de Freundlich n est petite, plus le temps pour atteindre le comportement asymptotique est court. Pour une valeur de n donnée, une augmentation de K^* diminue le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique.

3.2. INVESTIGATION DU DOUBLE PIC ET DES PHENOMENES ASSOCIES (ARTICLE)

Dans le cas non linéaire, les moments spatiaux présentent des comportements singuliers que l'on peut rapprocher de ceux observés dans la littérature dans le cas d'une sorption cinétique linéaire. Ces phénomènes ont été associés à la formation transitoire d'un double pic dans la distribution du soluté en solution.

Comme nous l'avons vu, l'effet du double pic sur la vitesse est identique à celui obtenu dans le cas d'une partition linéaire, i.e. une baisse temporaire. Dans le cas du coefficient de dispersion effectif, l'effet du double pic semble s'exprimer différemment dans le cas non linéaire. Dans le cas linéaire, le double pic peut entraîner un pic du coefficient de dispersion effectif dans les premiers instants, pic pouvant être largement supérieur à la valeur asymptotique ((Quinodoz et Valocchi 1993) + Planche II.2). La figure II.18 présente la vitesse moyenne du panache ainsi que le coefficient de dispersion effectifs obtenus pour différentes valeurs de K^* pour n=0,9. Il semble que dans le cas d'une partition non linéaire un pic temporaire du coefficient de dispersion se produise toujours. En effet pour K^*=0,38, nous n'observons pas de chute de la vitesse mais néanmoins un pic du coefficient de dispersion. Par contre la baisse temporaire qui suit ce pic observée pour les trois autre valeurs de K^* n'apparaît plus pour K^*=0,38. Nous supposons que l'effet associé au double pic est également une baisse temporaire du coefficient de dispersion effectif. Afin de confirmer les effets réels du double pic sur les moments spatiaux dans le cas d'une partition non linéaire, nous avons calculé les moments spatiaux obtenus pour la fraction amont uniquement, c'est à dire pour le second pic. La figure II.19 présente la superposition du coefficient de dispersion effectif du panache et de celui de la seconde fraction uniquement pour différentes valeurs de K^* et n=0,8. Cela nous permet de confirmer que le pic prématuré du coefficient de dispersion n'est pas associé au double pic. Par contre, l'effet du double pic dans le cas d'une partition non linéaire est la baisse qui suit le pic. Cette baisse est importante car le coefficient de dispersion effectif du panache peut même devenir temporairement négatif!

L'effet du double pic sur le coefficient d'asymétrie est un pic prématuré visible sur les courbes de la planche II.3.

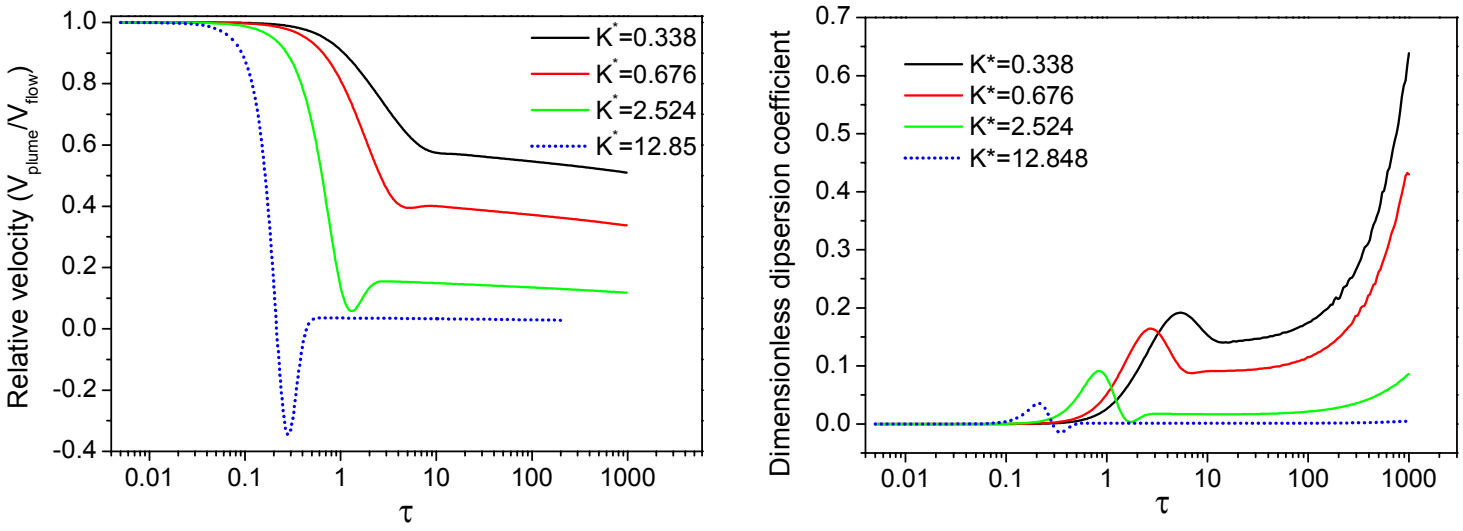


Fig. II.18 – Vitesse moyenne du panache et coefficient de dispersion effectif pour une injection sous forme de pulse et un coefficient de Freundlich égal à 0,9

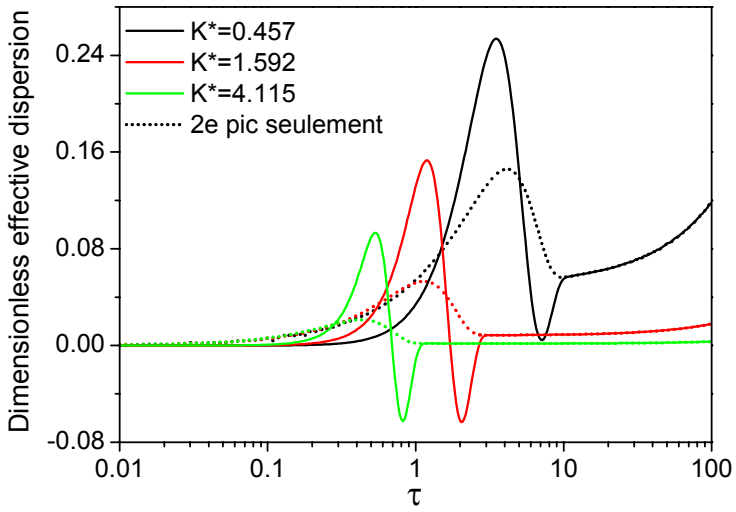


Fig. II.19 – Coefficient de dispersion effectif pour la fraction amont du panache (2^{e} pic) suite à une injection sous forme de pulse pour un coefficient de Freundlich égal à 0,8

Ce phénomène a fait l'objet d'un article soumis à *Water Resources Research*.

Double-peak occurrence and consequences for nonlinearly and kinetically sorbing solutes

K. Besnard, J-R. de Dreuzy, P. Davy & L. Aquilina

Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

E-mail addresses : Katia.Besnard@univ-rennes1.fr,

Jean-Raynald.de-Dreuzy@univ-rennes1.fr, Philippe.Davy@univ-rennes1.fr,

Luc.Aquilina@univ-rennes1.fr

ABSTRACT

Kinetic sorption often results in the splitting of the solute plume into two peaks, classically called double peak. The first leading peak is made of species in solution that have not been sorbed even once and the second delayed peak is made of species that have sorbed and desorbed at least once. For an instantaneous injection, the leading peak moves with the fluid and is diluted by pure physical dispersion whereas the delayed peak is dispersed by physical and chemical mechanisms. We use a numerical approach to study the double-peak evolution for an instantaneous injection in an ideal medium where a Freundlich-type kinetically-controlled sorption is the only source of dispersion. We show that, as a result of the leading peak disappearance, the effective velocity and coefficient of dispersion both drop and can even be negative. Moreover the degree of non linearity represented by the exponent *n* of the Freundlich isotherm is shown to enhance greatly the double-peak phenomenon and its consequences. We determine general expressions for the time range of the double-peak occurrence and for the amplitude of the velocity drop. They are both controlled by the mass transfer rate, the initial solute concentration, the Freundlich coefficient and the retardation factor. We finally investigate the possibility of the occurrence of the double-peak in field study conditions.

1. Introduction

The transport of sorbing solutes by groundwater is a major focus of current research. The classical transport of a reactive plume in the liquid phase is unimodal with a single peak. However some observations, both in field and laboratory studies, have shown the splitting of the plume distribution in two fractions resulting in a double peak of the solute concentration profile [*Abu-Zreig and Rudra*, 2002; *Garabedian et al.*, 1988; *Roberts et al.*, 1986]. By computing analytically the spatial moments of the reactive plume and when assuming a linear driving-force for sorption, *Bellin et al.* [*Bellin et al.*, 1991], *Quinodoz and Valocchi* [*Quinodoz and Valocchi*, 1993] and *Michalak and Kitanidis* [*Michalak and Kitanidis*, 2000] attribute the formation of the double peak to a kinetically-controlled sorption and show that the double peak is a transient phenomenon. Double peaking results in deviation from the standard behavior like the drop of the mean plume velocity and of the dispersion coefficient below their asymptotic values and even, in some cases, the inversion of the velocity direction, the retro-gradation of the mean plume position and the decrease of the plume dispersion [*Quinodoz and Valocchi*, 1993].

In this paper, we study numerically the double-peak phenomenon in the more general framework of the nonlinear kinetically-controlled sorption and explain its characteristics. We take the kinetic Freundlich reaction as a generic type of nonlinear reaction, which has been widely observed in field studies [*Garabedian et al.*, 1988; *Goltz and Roberts*, 1986; *Nkedi-Kizza et al.*, 1983; *Ptacek and Gillham*, 1992; *Roberts et al.*, 1986; *Vereecken et al.*, 1999]. We first describe the variation of the effective velocity and of the coefficient of dispersion. Secondly, as the double peak is a transient phenomenon, we derive general laws for its appearance and disappearance times and positions, and the amplitude of its consequences.

Finally, we aim at investigating the possibility of the occurrence of the double-peak in field study conditions.

2. Methodology and model assumptions

In this work we consider the transport of a single reactive species that undergoes a Freundlich kinetically-controlled sorption. The relation between the solute concentration in the fluid C (mg/m^3), and the solute concentration adsorbed on the solid S (mg/m^2), expressing the transfer of mass between the two phases is :

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha \cdot \left(K_a \cdot C^n(x,t) - S(x,t) \right) \tag{1}$$

where K_a is the chemical reaction constant related to the sorption capacity, n is the Freundlich coefficient describing the sorption intensity with $0<n\leq 1$ for many pesticides and heavy metals [*Fetter*, 1993], and α is the kinetic constant of reaction (s^{-1}). As we focus on the effect of the nonlinear kinetic sorption, we handle in a first step a simple physical transport phenomenon by assuming a homogeneous non-dispersive medium, with a coefficient of dispersion equal to 0 (D=0). We will introduce heterogeneity and dispersion ($D > 0$) in the field-study conditions of section 6. For the initial conditions we assume an instantaneous injection of sorbing solute in a medium void of sorbed solute. Under these assumptions, we derive dimensionless equations to reduce the number of parameters and to enhance our understanding of the transport problem. We take the following dimensionless parameters :

$$\tau = \alpha t \qquad x^* = \frac{\alpha x}{U} \qquad C^* = \frac{C}{C_0} \qquad S^* = \frac{\gamma S}{C_0} \qquad K^* = \gamma K_a C_0^{n-1} \qquad D^* = \frac{\alpha \cdot D}{U^2} \tag{2}$$

with U the flow velocity (m/s), γ the surface-to-volume ratio (m^{-1}) and D the dispersion coefficient. K^* is close to the concentration- and space-dependent retardation factor associated with the Freundlich isotherm [*Abulaban et al.*, 1998; *Tompson*, 1993]. For the

linear case (n=1), K^* is equal to R-1 where R is the ideal retardation coefficient [*Fetter*, 1993]. The system of partial differential equations reduces to :

$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau} + D^* \cdot \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial S^*}{\partial \tau} = -\frac{\partial C^*}{\partial x^*} \tag{3}$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial \tau} = K^* C^{*n} - S^* \tag{4}.$$

This dimensional analysis shows that, for D=0, there are only two free parameters : n and K^*. We solved numerically this set of equations by using a modified active-walkers algorithm that can handle both nonlinear and kinetically-controlled sorption [*Besnard et al.*, 2003]. The reactive transport was simulated on a highly-discretized and long medium (dimension=10000 and discretization=0.05) in order to capture both the transient small-time and the asymptotic large-time behaviors of the plume. We characterize the plume evolution by computing the dimensionless mean $\langle x^* \rangle$ and variance σ^{*2} ($\sigma^{*2} = \alpha^2 \sigma^2 / U^2$) of the spatial solute distribution, from which we derive the effective velocity :

$$V_{eff} = d\langle x^* \rangle / d\tau \tag{5}$$

and the effective coefficient of dispersion :

$$Deff = \frac{1}{2} \frac{d\sigma^{*2}}{d\tau} \tag{6}.$$

3. Qualitative description of the double peak and of its consequences

By simulating the transport of solute that undergoes a Freundlich type kinetic sorption, we will explain how the kinetic conditions create the bimodal repartition of the species in solution and its singular consequences like the negative velocity already mentioned in the linear framework by Quinodoz and Vallochi [Quinodoz and Valocchi, 1995] (Figure 1b) and even, in some cases, a negative coefficient of dispersion (Figure 1c).

Figure 2 shows the spatial distribution of the concentrations of the reactive species in solution *C**, and sorbed on the solid *S** at different times. We first observe that the rate of species in solution (*C**/*S**) decreases with time so that, quickly, the major part of the reactive species is sorbed (**Figure 1a**). That the concentration of the species in the solution tends to zero is a classical effect of the non linearity [*Abulaban et al.*, 1998]. Secondly, kinetic conditions lead to a partition of the reactive species in solution into two fractions. At the leading edge of the plume, the first fraction of solute has not been sorbed even once and travels at the fluid velocity. This leading peak vanishes when all the solute has been sorbed once. At the trailing edge, the second fraction contains solute that has been sorbed and desorbed back to the liquid phase at least once. **Figure 2** shows that the leading peak travels fast and remains thin whereas the delayed peak travels slowly and spreads as a result of sorption/desorption.

The mean position of the plume (referenced by the vertical dotted lines on **Figure 2**) does not proceed much and even retrogrades slightly between **Figure 2b** and **Figure 2c** giving thus a slow and even negative velocity. These stagnation and retro-gradation come from the evolution of the partitioning of the solute between the two peaks in the liquid phase. Indeed, if we note a_1 and a_2 the proportion of solute in the leading and delayed peaks respectively and $\langle x_1^* \rangle$ and $\langle x_2^* \rangle$ their mean position, the global mean plume position $\langle x^* \rangle$ is given by :

$$\langle x^* \rangle = a_1 \langle x_1^* \rangle + a_2 \langle x_2^* \rangle \tag{7}$$

and from (69) we deduce the effective velocity :

$$Veff = \left[\langle x_1^* \rangle - \langle x_2^* \rangle \right] \frac{da_1}{d\tau} + a_1 \frac{d\langle x_1^* \rangle}{d\tau} + a_2 \frac{d\langle x_2^* \rangle}{d\tau} \tag{8}.$$

The proportion of solute in the first peak a_1 decreases so that the first term of (8) is negative (represented by the green dots of **Figure 3**). This negative contribution to the effective

velocity is enhanced by the gap between the peaks $\left\langle x_2^* \right\rangle - \left\langle x_1^* \right\rangle$. For a wide gap between the peaks, as the leading peak disappears, the center of mass of the species in solution moves backward towards the mean position of the delayed peak and let the average velocity decrease. The faster is the disappearance of the leading peak, the larger is this backward transfer motion. Occasionally this backward flux dominates the positive velocities of the two peaks taken independently given by the second and third terms of (8) and represented by the blue and red dots of **Figure 3**. Conditions on n and K^* for which a negative mean plume velocity occurs are given by **Figure 4**. The limit value of K^* for which a negative velocity occurs decreases for stronger non linearity, i.e. when the exponent n decreases. For n=0.5, a negative velocity occurs in almost all cases.

To explain the variations of the effective coefficient of dispersion D_{eff} shown by **Figure 1c**, we express it from the plume spatial variance σ^{*2} :

$$\sigma^{*2} = a_1 \left\langle x_1^{*2} \right\rangle + a_2 \left\langle x_2^{*2} \right\rangle - \left(a_1 \left\langle x_1^* \right\rangle + a_2 \left\langle x_2^* \right\rangle \right)^2 \tag{9}$$

where $\left\langle x_1^{*2} \right\rangle$ and $\left\langle x_2^{*2} \right\rangle$ are the second normalized spatial moments of each peak taken independently. As the first peak remains a dirac without dispersion, equation (9) simplifies to :

$$\sigma^{*2} = a_2 . \sigma_2^{*2} + a_1 a_2 \left(\left\langle x_1^* \right\rangle - \left\langle x_2^* \right\rangle \right)^2 \tag{10}$$

where σ_2^{*2} is the variance of the delayed peak. Equation (10) shows that the plume variance is the sum of the variance of the delayed peak and of a term dependent of the gap between the two peaks. Using equations (6) and (10), we derive D_{eff} :

$$
\begin{aligned}
D_{eff} = {} & a_2 D_2 + \\
& \frac{1}{2} \cdot a_2 \cdot \left[\left\langle x_1^* \right\rangle - \left\langle x_2^* \right\rangle \right]^2 \cdot \frac{da_1}{d\tau} + \\
& \frac{1}{2} \left[\sigma_2^{*2} + a_1 \cdot \left(\left\langle x_1^* \right\rangle - \left\langle x_2^* \right\rangle \right)^2 \right] \cdot \frac{da_2}{d\tau} + \\
& \frac{1}{2} a_1 a_2 \cdot \frac{d\left(\left\langle x_1^* \right\rangle - \left\langle x_2^* \right\rangle \right)^2}{d\tau}
\end{aligned}
\tag{11}
$$

where D_2 is the effective coefficient of dispersion of the second peak. The positive terms of (11), i.e. the terms that increase dispersion, are the dispersion of the delayed peak D_2 (first term of (11) represented by red dots on **Figure 5**), the appearance of the second peak (third term of (11) represented by blue dots on **Figure 5**) and the gap between the peaks (fourth term of (11) represented by cyan dots on **Figure 5**). On the contrary the disappearance of the leading peak, given by the second term of (11) illustrated by green dots on **Figure 5,** reduces the dispersion. The decomposition of D_{eff} illustrated by **Figure 5** shows that the increase of dispersion (positive values of D_{eff}) is due to the appearance of the delayed peak and to the gap between the peaks whereas the decrease of dispersion (negative values of D_{eff}) is due to the disappearance of the leading peak. The disappearance of the leading peak can be fast enough to generate a large reduction of the dispersion resulting in a negative coefficient of dispersion. Conditions on n and K^* for which a negative coefficient of dispersion occurs are given by **Figure 4**.

4. Characteristic times and positions of appearance and disappearance of the double peak

Double peaking always occurs in non-linear kinetic reaction, because the desorption limited by the non linearity entails an additional delay that separates the solutes that have been sorbed at least once to the solutes that did not sorb even once. We determine the times at which

double peaking appears and vanishes in the case of a pulse injection. These characteristic times will be given in their dimensional form.

The vanishing time T_d of the double peak is defined as the time at which the leading peak vanishes. We have approached it by assuming that the leading peak of concentration C_l* always encounters a medium void of sorbed species S*=0 and follows according to (4) the differential equation :

$$\frac{dC_l^*}{d\tau} = -K^* C_l^{*n} \tag{12}$$

which after integration gives :

$$C_l^* = \left[1 - (1-n)K^* \cdot \tau\right]^{1/1-n} \tag{13}$$

The leading peak vanishes when the mass in the first peak is nil (C_l*=0) which gives the dimensionless vanishing time T_d* :

$$T_d^* = \frac{1}{(1-n)\cdot K^*} \tag{14}$$

This expression of T_d* is confirmed by the numerical results shown on **Figure 6**.

The appearance time T_a of the double peak is defined as the time at which the spatial solute distribution becomes bimodal. The double peak appears when there are two maxima or equivalently when there is a local minimum of the concentration between the peaks. Practically, we looked for this minimum and found numerically that the appearance time Ta* is simply proportional to the disappearance time Td* (Figure 6) :

$$T_a^* = \beta(n) \cdot T_d^* \tag{15}$$

where β is a function of n ranging from 0.02 to 0.1 for n in the interval [0.5;1] (**Figure 7**).

The duration of existence of the double peak is thus T_d-T_a=(1-β).T_d which is close to T_d as β is much smaller than 1 :

$$T_d - T_a = (1-\beta)\cdot\frac{C_0^{1-n}}{(1-n)\cdot\alpha\cdot\gamma\cdot K_a} \quad . \tag{16}$$

As an effect of the non linearity, when n<1, T_a, T_d and the duration of the double peak depend on the initial concentration C_0. They increase with the initial concentration C_0, which means that the larger the concentration, the more delayed are the appearance and the vanishing times of the double peak. In the linear case, n=1, the decrease of the first peak is no longer the power-law (14) but an exponential whose characteristic times T_a and T_d do no longer depend on C_0 but become linearly dependent of $(\alpha.\gamma.K_a)^{-1}$ [*Michalak and Kitanidis*, 2000].

At T_a and T_d, the double peak appears and disappears, respectively, and the leading peak, traveling at the flow velocity U, is at the positions $x_a = U\cdot T_a$ and $x_d = U\cdot T_d$. For x<x_a and x>x_d, the breakthrough curves will be unimodal whereas, in the scale range [x_a,x_d], the breakthrough curves will be bimodal. The scale range [x_a,x_d] is given from equation (16) by :

$$[x_a, x_d] = \left[U\cdot\beta\cdot\frac{C_0^{1-n}}{(1-n)\cdot\alpha\cdot\gamma\cdot K_a}, U\cdot\frac{C_0^{1-n}}{(1-n)\cdot\alpha\cdot\gamma\cdot K_a}\right] \text{ with } \beta\in[0.02;0.1] \tag{17}.$$

5. Amplitude of the velocity and dispersion drops

After having derived the duration of existence of the double peak, we quantify in this section its amplitude through the velocity and dispersion drops. We have seen in section 3 that the velocity and dispersion drops are due to the disappearance of the leading non-adsorbed peak. According to equations (8) and (11), both drops (of the velocity and dispersion coefficient) are enhanced by the rate of disappearance of the peak ($da_1/d\tau$) and by the gap between the peaks $\langle x_2^*\rangle - \langle x_1^*\rangle$. The rate $da_1/d\tau$ is steeper for stronger non linearity, i.e.

when n decreases, and the gap $\left\langle x_2^* \right\rangle - \left\langle x_1^* \right\rangle$ is wider for less desorption, i.e. for larger values of K^*. In fact, **Figures 8 and 9** confirm that the velocity and coefficient of dispersion drops increase when n decreases and when K^* increases. More precisely, we found numerically that the minimal velocity $\left(V_{eff}\right)_{\min}$ takes a simple expression as a function of n and K^* (**Figure 10**) :

$$\left(V_{eff}\right)_{\min} = \frac{f(n)}{1 + n \cdot K^*} \qquad (18).$$

We note that $\left(V_{eff}\right)_{\min}$ can be lower than -1, meaning that the plume retrogradation is sometimes faster in absolute value than the advective velocity of the fluid.

6. Is double peaking likely to occur in field studies?

In this section, we investigate the double-peak occurrence in field study conditions in presence of dispersion and heterogeneity. We take uranin as the reactive tracer for which batch experiments have given a non-linear Freundlich-type sorption reaction with n=0.82, $\gamma \cdot K_a = 3.76$ mg$^{0.18}$L$^{-0.18}$ and C_0=54 mg/L [*Vereecken*, 2002]. The kinetic parameter α (equation (1)) has not been measured because batch experiments were performed until the equilibrium was reached. We will show how the value of α, i.e. kinetic conditions, influences the double-peak phenomenon.

We have taken a classical value for the dispersion coefficient D=1.2 10^{-4} m^2/day and a lognormal permeability distribution of mean and variance σ^2 equal respectively to -3 and 2. Under these conditions, we have simulated the heterogeneous dispersive medium and we have found the mean non-reactive velocity U=0.93 m/day. From equation (2) we derive the dimensionless parameters : K^*=16.96 and D^*=2.10^{-3}.

In these conditions, breakthrough curves display a double peak like the one shown on **Figure 11**. Although the heterogeneity spreads out the peaks, the peaks remain separated. Dispersion has little influence on the double-peak characteristics. When compared to the reactive transport in a homogeneous media without dispersion having the same mean velocity U, the double peak can be observed longer in the heterogeneous case. This comes from the existence of fast paths in the heterogeneous medium that carry the reactive solute on longer distances in shorter times with less sorption. In the homogeneous and heterogeneous cases, the double peak can be observed on breakthrough curves distant respectively from less than $x^*_{\mathrm{homo}} = 2$ and $x^*_{\mathrm{hetero}} = 7.7$. Using equation (2), we find the corresponding dimensioned parameter : $x_{hetero} = 7.2/\alpha$ m, with α expressed in day^{-1}. If α is equal to 0.1, the distance on which can be observed the double peak is thus 72 m. If the mass transfer is low, we see that the double peak can thus be observed on non-negligible distances from the injection point.

As the double peak is triggered by the kinetic conditions, its characteristics (velocity drops, distance between the peaks) can be used to determine in-situ the kinetic constant α. The other chemical parameters of the reactions n and K^* can still be determined by analyzing the long tail behavior of the plume with different input concentrations C_0, while the physical transport parameters can be determined by using a passive tracer. The basic chemical parameters α, n and K^* can thus be determined by a set of passive and reactive tracer experiments with a unique couple of piezometers distant from less than x_d (equation (17)). This takes advantage of the fact that the parameters, α, n and K^* are much more homogeneous in space than permeability whose characterization requires a large amount of data and piezometers.

7. Conclusion

Kinetic sorption often results in the splitting of the solute plume into two peaks, classically called double peak. The first leading peak is made of species in solution that have not been sorbed even once and the second delayed peak is made of species that have sorbed and desorbed at least once. For an instantaneous injection, the leading peak moves with the fluid and is diluted by pure physical dispersion whereas the delayed peak is dispersed by physical and chemical mechanisms.

We have studied the double-peak evolution in an ideal medium where a nonlinear kinetically controlled sorption is the only source of dispersion. We thus considered a purely advected species sorbing according to the Freundlich isotherm. We have shown that the degree of non linearity represented by the exponent n of the Freudlich isotherm enhances greatly the double-peak phenomenon and its consequences. As a result of the leading peak disappearance, the effective velocity and coefficient of dispersion both drop and can even be negative. We have determined and precisely quantified the times of appearance and of disappearance of the double peak (equation (16)), and the amplitude of its effects. We finally show that the double peak can be observed in field studies on non-negligible distances from the injection point.

Figure Caption

Figure 1 : a) Proportion of mass of the reactive species in solution, b) effective velocity and c) effective coefficient of dispersion as functions of time for n=0.7 and K*=4.

Figure 2 : Spatial distributions of the dimensionless concentration of species in solution C* and adsorbed on the medium S* respectively above and below the horizontal axis at four increasing dimensionless times τ. The vertical dotted segments give the position of the center of mass of the species concentration in solution. Parameter values are n=0,8 and K*=1.59.

Figure 3 : Decomposition of the effective velocity in the terms given by equation (8).

Figure 4 : Limits of occurrence of negative effective velocity and coefficient of dispersion. Both limits are almost equal apart for the linear case (n=1).

Figure 5 : Decomposition of the effective dispersion coefficient in the terms given by equation (11).

Figure 6 : Dimensionless appearance time T_a* and vanishing times T_d* of the double peak. Dashed-dotted and dashed lines are linear approximations for T_a* and T_d* respectively.

Figure 7 : Coefficient of proportionality between the disappearance and the appearance times for different values of n.

Figure 8 : Dimensionless effective velocity V_{eff} for different values of n and K*.

Figure 9 : Dimensionless effective coefficient of dispersion D_{eff} for different values of n and K*.

Figure 10 : Minimal effective velocity $(V_{eff})_{min}$. $(V_{eff})_{min}$ can be negative and even lower than the opposite of the effective advective velocity (-1).

Figure 11 : Breakthrough curve of uranin (n=0.82) in a heterogeneous dispersive medium, in the same heterogeneous medium without dispersion and in a homogeneous medium. The

heterogeneous and homogeneous curves are represented respectively on the links and right scales.

References

Abulaban, A., J.L. Nieber, and D. Misra, Modeling plume behavior for nonlinearly sorbing solutes in saturated homogeneous porous media, *Advances in Water Resources*, *21* (6), 487-496, 1998.

Abu-Zreig, M., and R.P. Rudra, Modelling of atrazine transport in the presence of surfactants, *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, *37* (1), 15-32, 2002.

Bellin, A., A.J. Valocchi, and A. Rinaldo, Double Peak Formation in Reactive Solute Transport in One-Dimensional Heterogeneous Porous Media, pp. 1-35, Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università degli Studi di Trento, Trento, Italy, 1991.

Besnard, K., J.-R. de Dreuzy, P. Davy, and L. Aquilina, A modified active-walkers method to simulate nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in heterogeneous porous media, *Advances in Water Resources*, *submitted*, 2003.

Fetter, C.W., *Contaminant hydrogeology*, 458 pp., Macmillan Publishing Company, New York, 1993.

Garabedian, S.P., L.W. Gelhar, and M.A. Celia, Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory, pp. 290, Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Civil Engineering, Ralph M. Parsons Laboratory, Hydrology and Water Resources Systems, Cambridge, Massachusett, 1988.

Goltz, M.N., and P.V. Roberts, Interpreting organic solute data from a field experiment using physical nonequilibrium models, *Journal of Contaminant Hydrology*, *1*, 77-93, 1986.

Michalak, A.M., and P.K. Kitanidis, Macroscopic behavior and random-walk particle tracking of kinetically sorbing solutes, *Water Resources Research*, *36* (8), 2133-2146, 2000.

Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, M.T. van Genuchten, P.J. Wierenga, H.M. Selim, J.M. Davidson, and D.R. Nielsen, Modelling tritium and chloride-36 transport through an aggregated Oxisol., *Water Resources Research*, *19*, 691-700, 1983.

Ptacek, C.J., and R.W. Gillham, Laboratory and Field-Measurements of Nonequilibrium Transport in the Borden Aquifer, Ontario, Canada, *Journal of Contaminant Hydrology*, *10* (2), 119-158, 1992.

Quinodoz, H.A.M., and A.J. Valocchi, Stochastic analysis of the transport of kinetically sorbing solutes in aquifers with randomly heteogeneous hydraulic conductivity, *Water Resources Research*, *29* (9), 3227-3240, 1993.

Quinodoz, H.A.M., and A.J. Valocchi, Reply, *Water Resources Research*, *31* (1), 245-247, 1995.

Roberts, P.V., M.N. Goltz, and D.M. Mackay, A Natural Gradient Experiment On Solute Transport in a Sand Aquifer .3. Retardation Estimates and Mass Balances For Organic Solutes, *Water Resources Research*, *22* (13), 2047-2058, 1986.

Tompson, A.F.B., Numerical simulation of chemical migration in physically and chemically heterogeneous porous media, *Water Resources Research*, *29* (11), 3709-3726, 1993.

Vereecken, H., U. Jaekel, O. Esser, and O. Nitzsche, Solute transport analysis of bromide, uranin and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment, *Journal of Contaminant Hydrology*, *39* (1-2), 7-34, 1999.

Vereecken, H., U. Jaekel, and H. Schwarze, Analysis of the long-term behavior of solute transport with nonlinear equilibrium sorption using breakthrough curves and temporal moments, *Journal of Contaminant Hydrology*, *56* (3-4), 271-294, 2002.

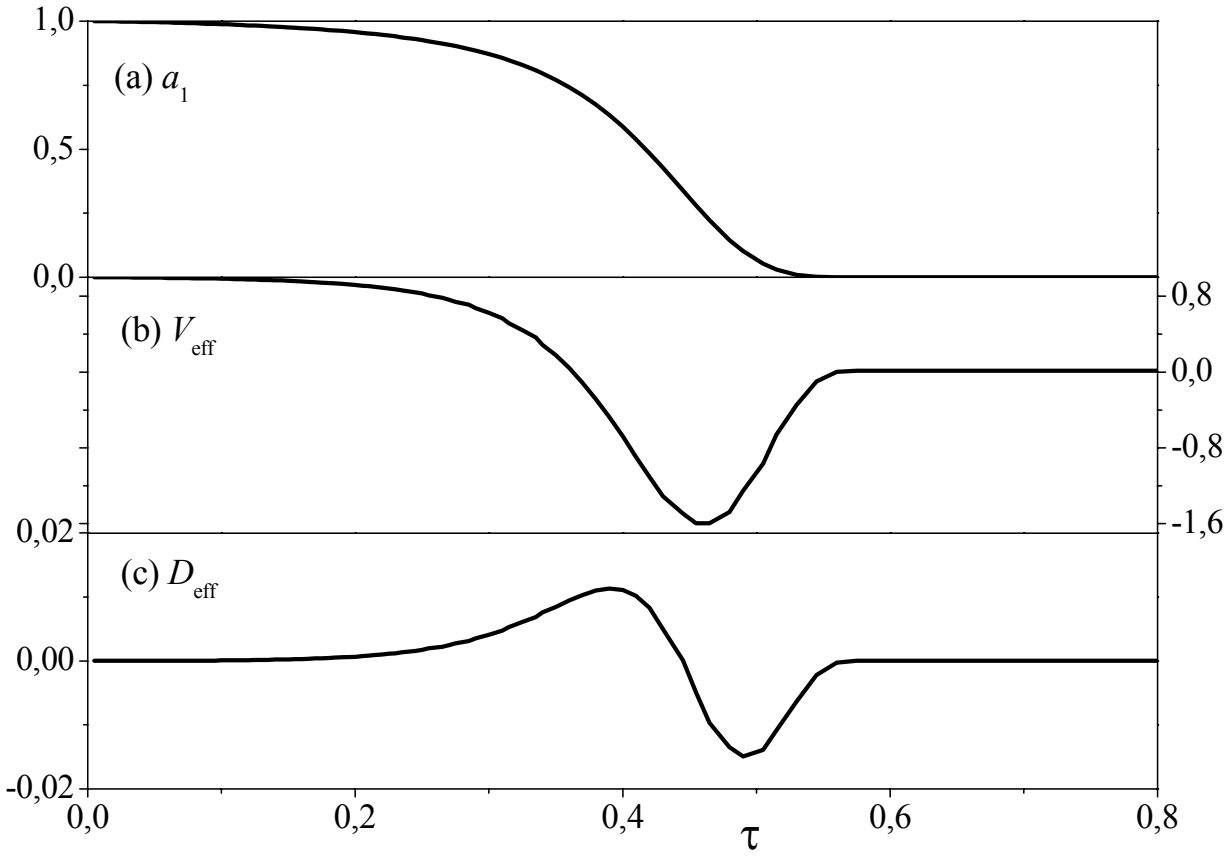


Figure 1.

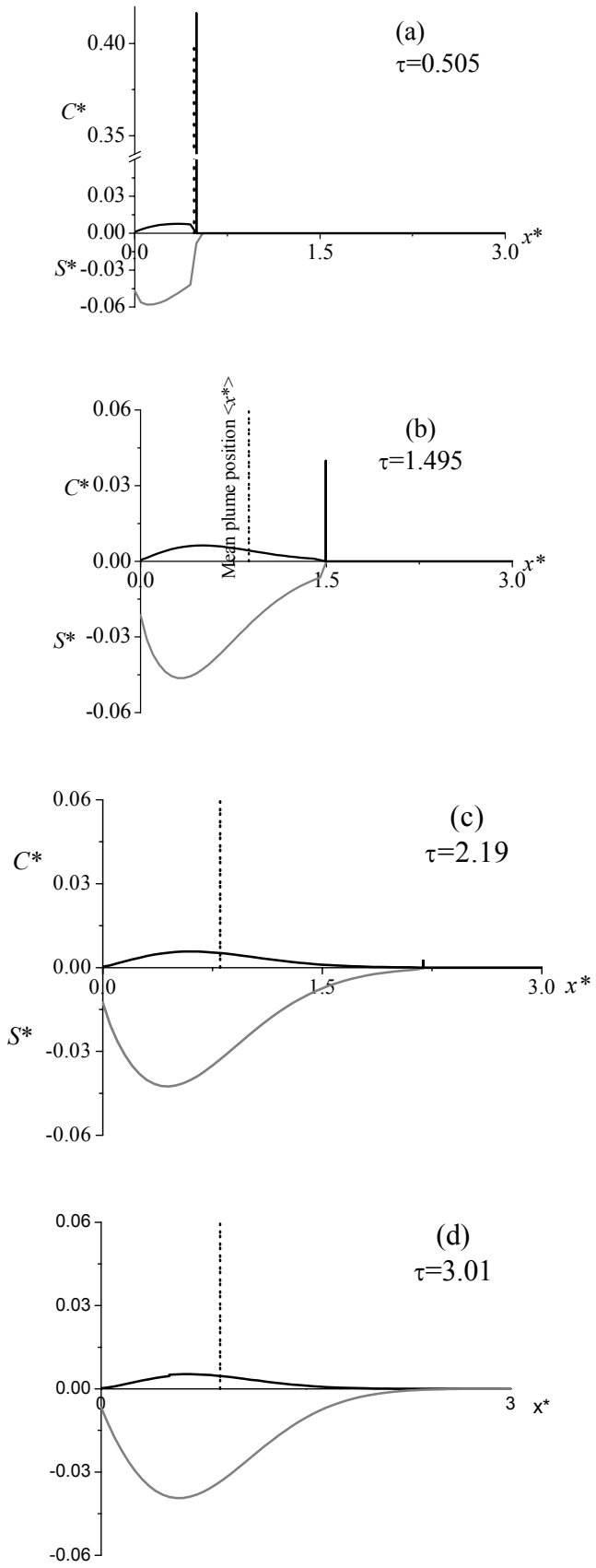

(a)
τ=0.505
C*
S*
x*
0.40
0.35
0.03
0.00
-0.03
-0.06
0.0
1.5
3.0
(b)
τ=1.495
Mean plume position <x*>
(c)
τ=2.19
(d)
τ=3.01
0.06
3
x*

Figure 2

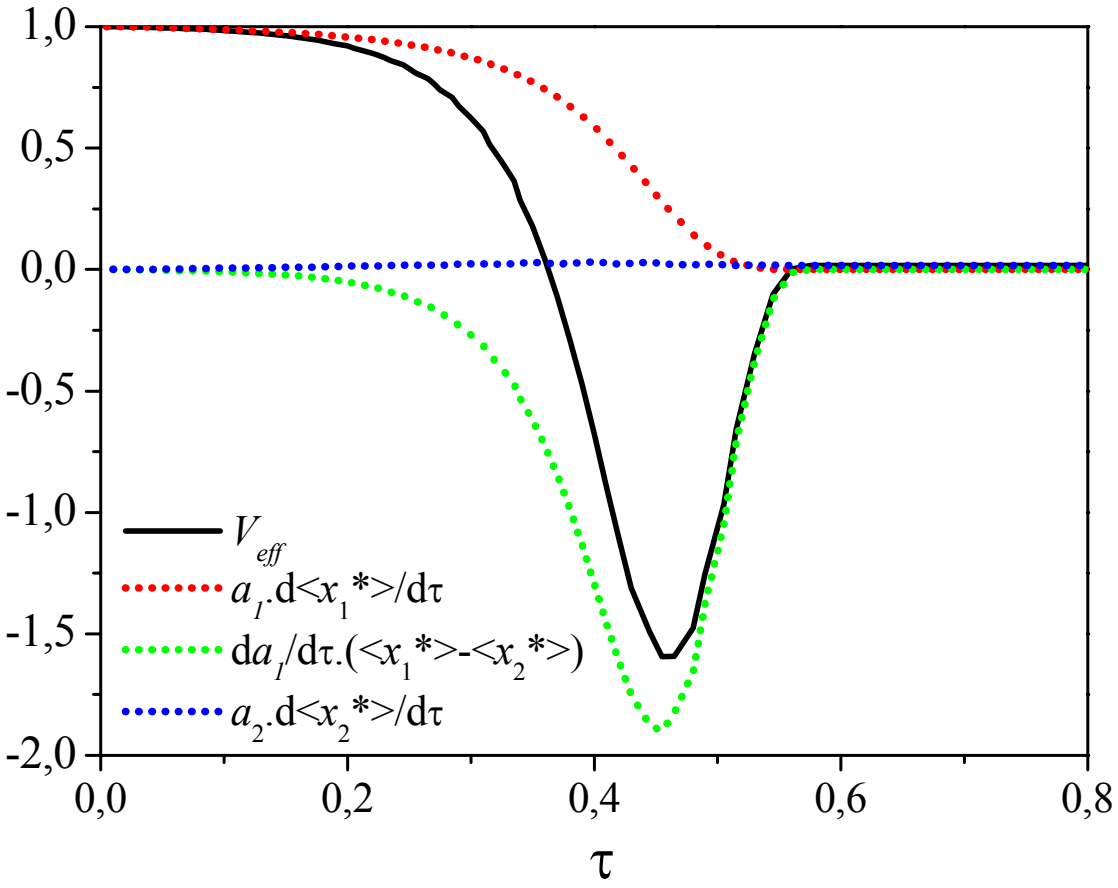

1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
τ
V_{eff}
a_1.d<x_1*>/dτ
da_1/dτ.(<x_1*>-<x_2*>)
a_2.d<x_2*>/dτ

Figure 3.

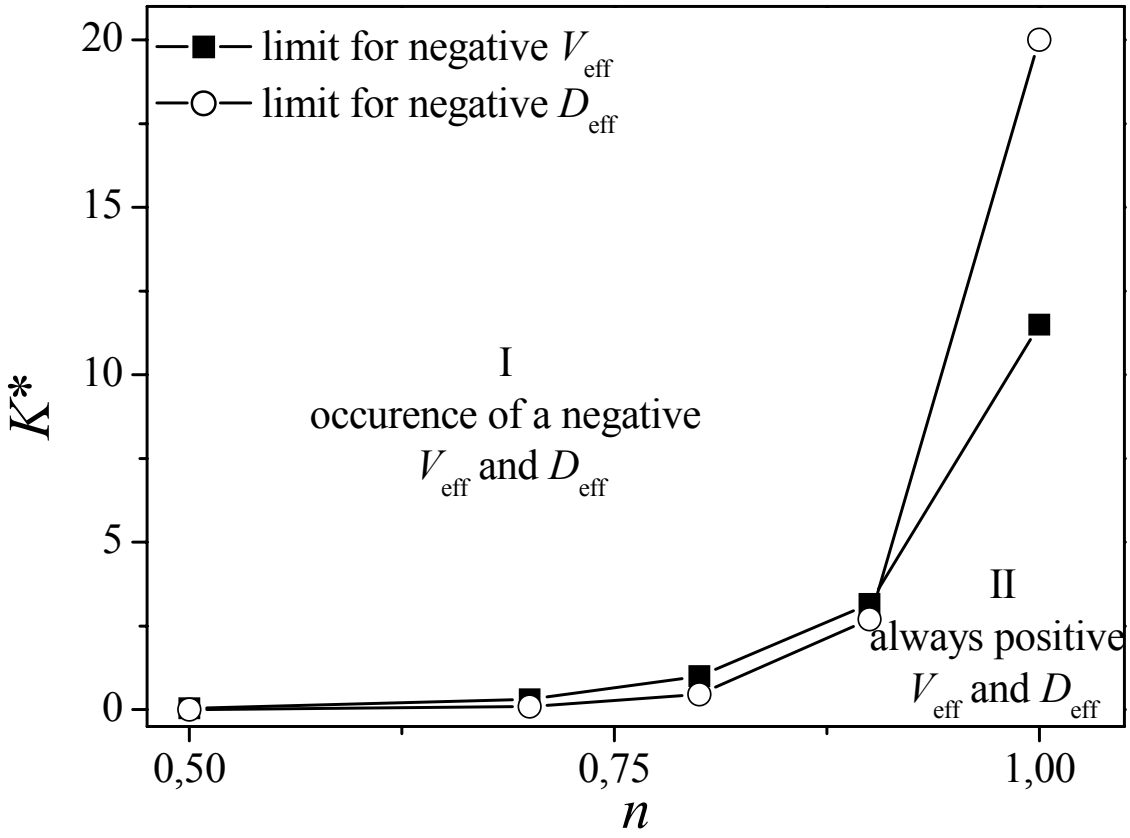

20
15
10
5
0
K*
limit for negative V_{eff}
limit for negative D_{eff}
I
occurence of a negative
V_{eff} and D_{eff}
II
always positive
V_{eff} and D_{eff}
0,50
0,75
1,00
n

Figure 4

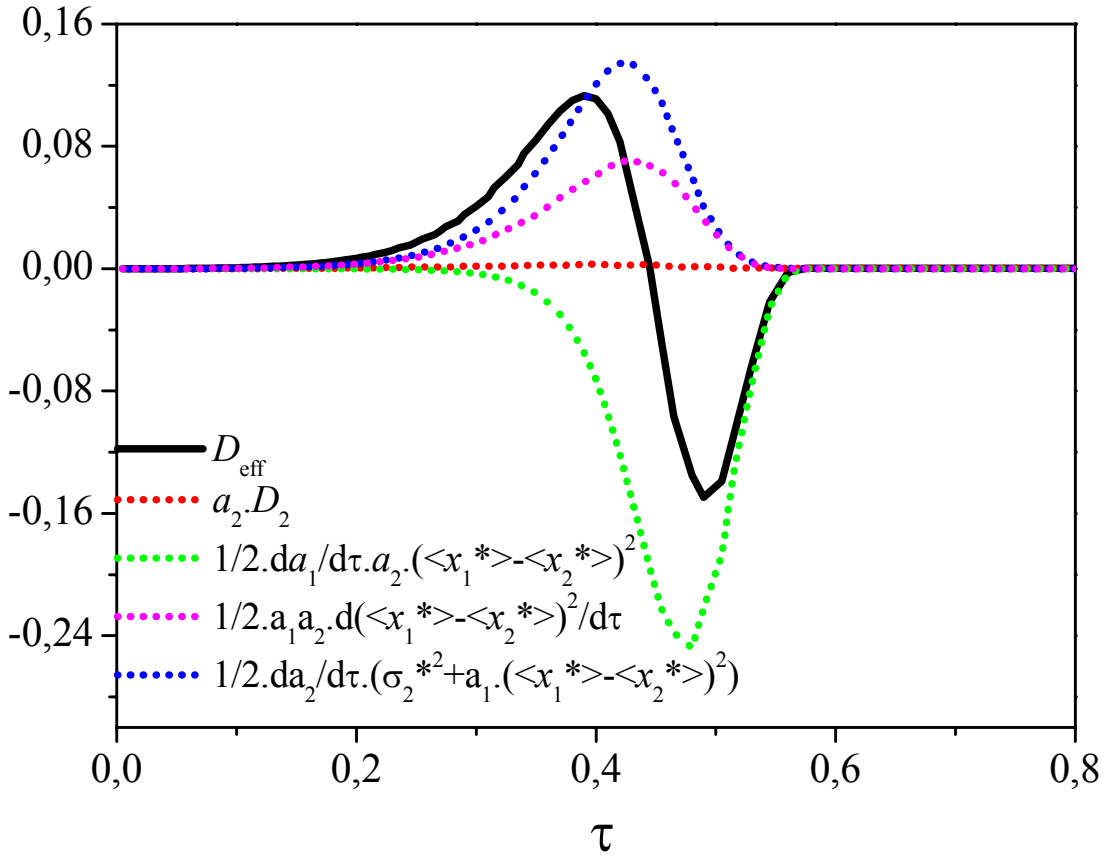

0,16
0,08
0,00
-0,08
-0,16
-0,24
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
τ
D_{eff}
$a_2.D_2$
$1/2.da_1/d\tau.a_2.(<x_1*>-<x_2*>)^2$
$1/2.a_1a_2.d(<x_1*>-<x_2*>)^2/d\tau$
$1/2.da_2/d\tau.(\sigma_2*^2+a_1.(<x_1*>-<x_2*>)^2)$

Figure 5.

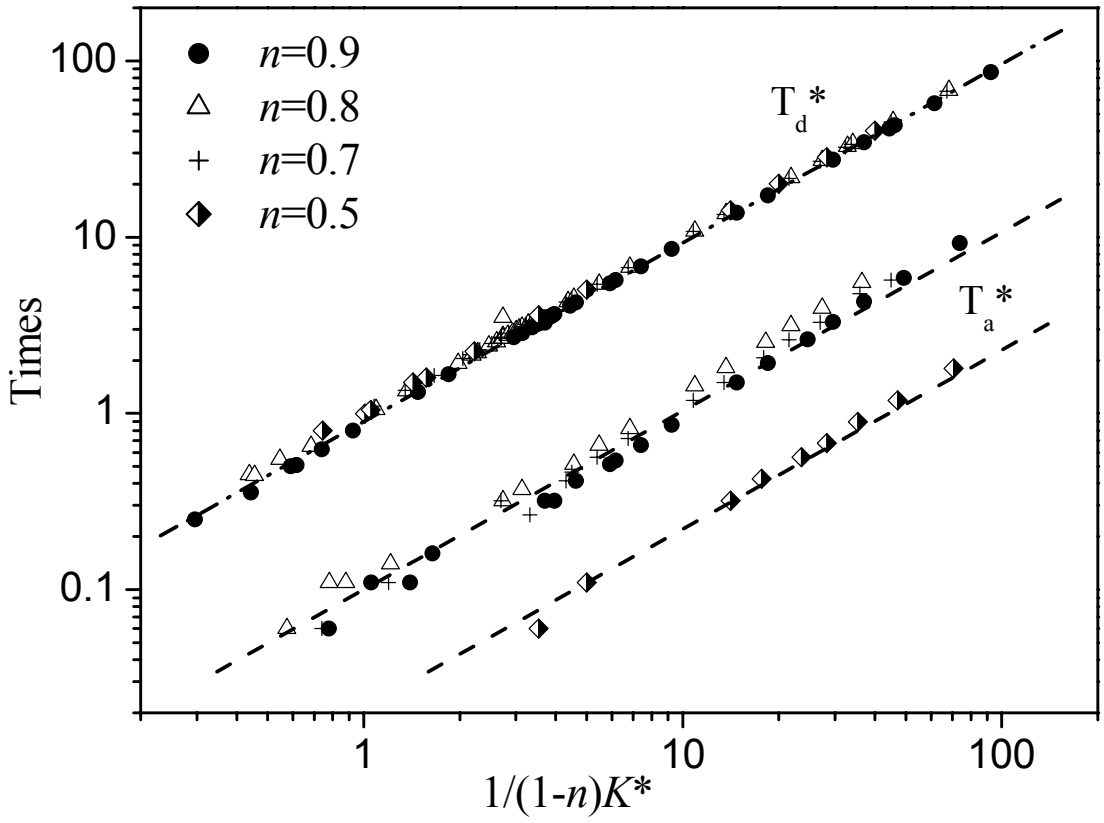


Figure 6

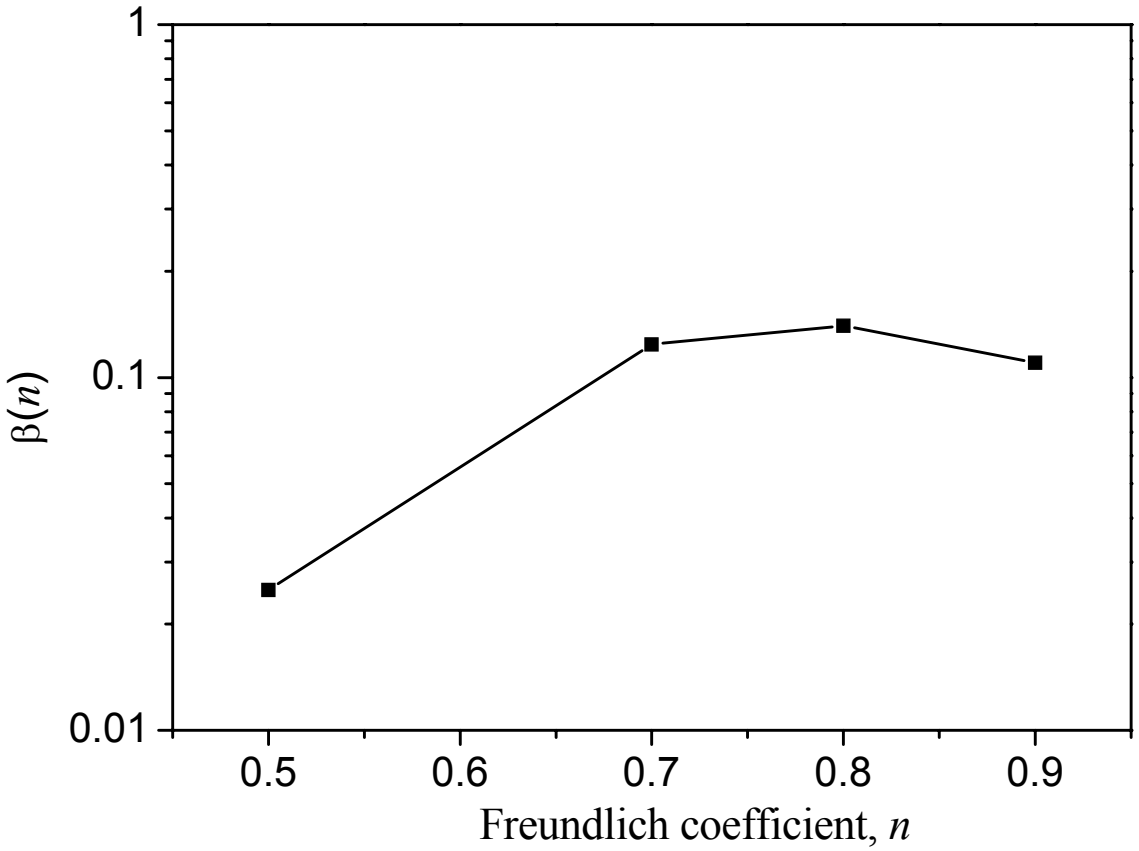


Figure 7

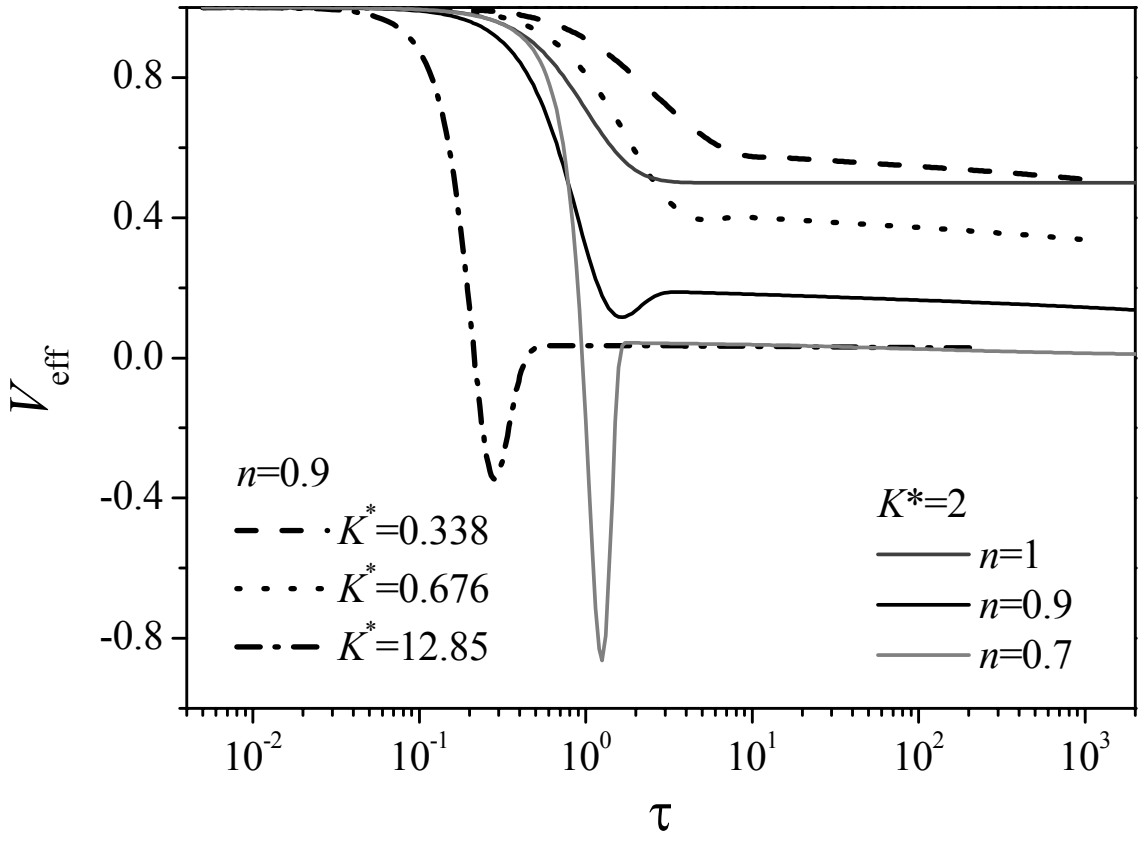

0.8
0.4
0.0
-0.4
-0.8
V_{eff}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
10^{3}
τ
n=0.9
K^*=0.338
K^*=0.676
K^*=12.85
*K**=2
n=1
n=0.9
n=0.7

Figure 8

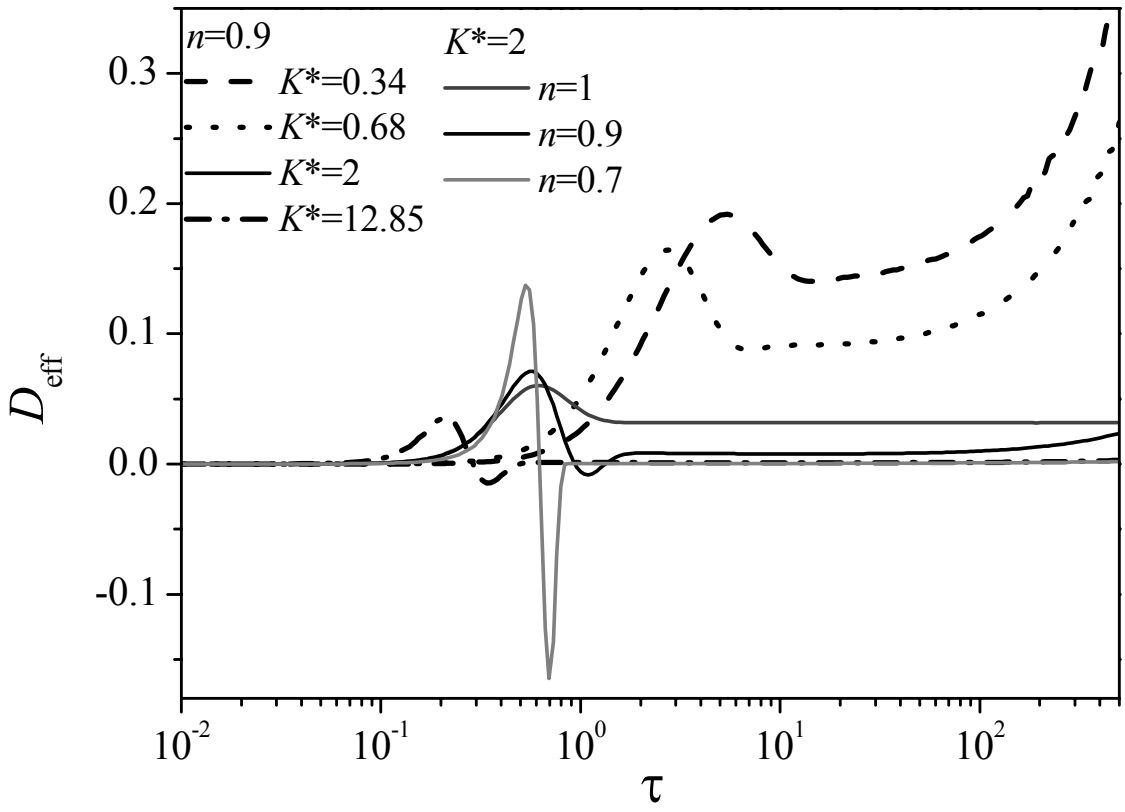

n=0.9
K*=0.34
K*=0.68
K*=2
K*=12.85
K*=2
n=1
n=0.9
n=0.7
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
D_eff
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
τ

Figure 9

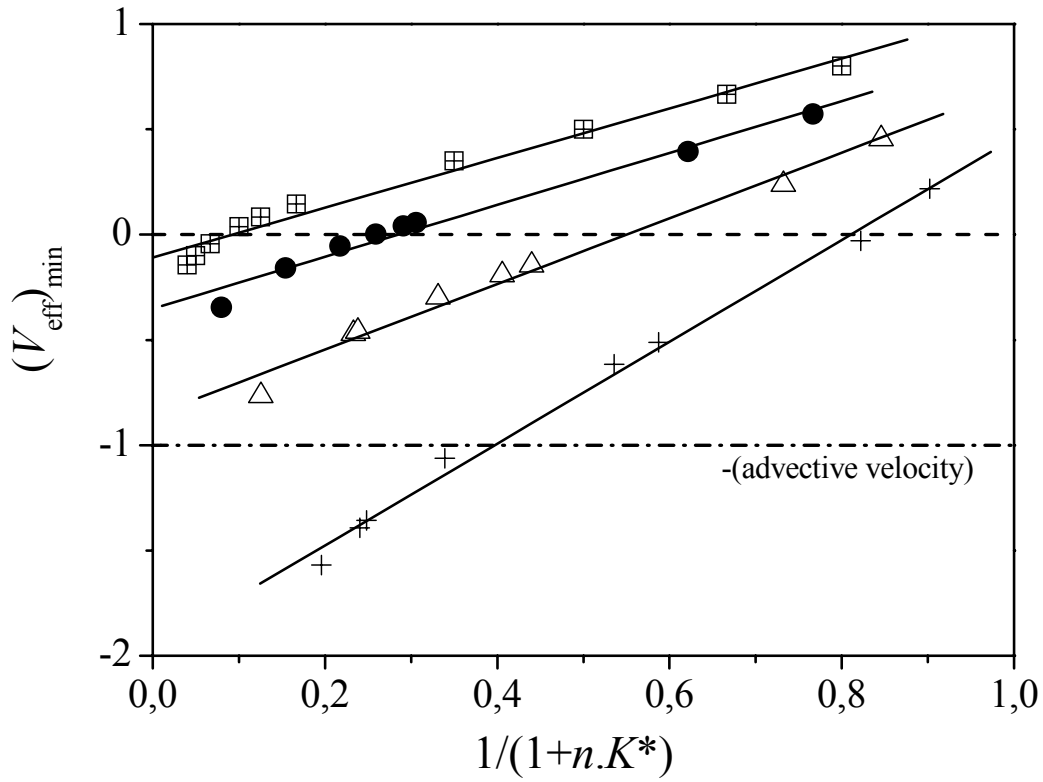


Figure 10

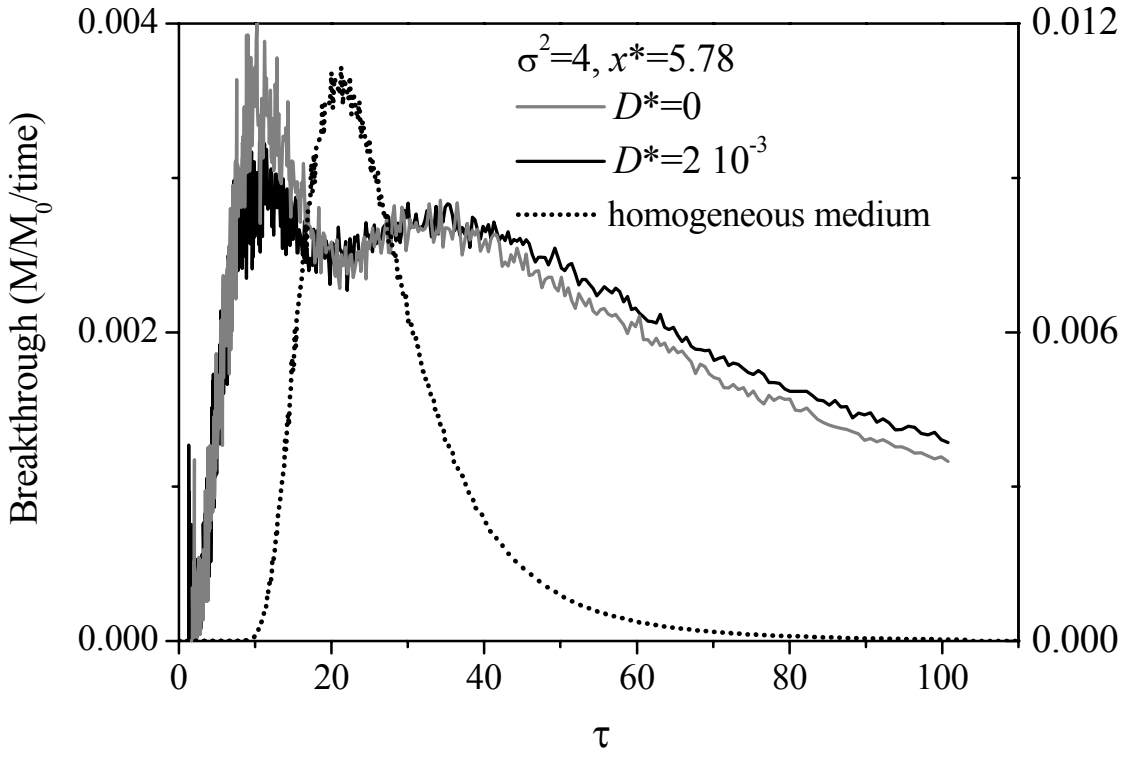

0.004
0.002
0.000
0.012
0.006
0.000
0
20
40
60
80
100
τ
Breakthrough (M/M0/time)
σ2=4, x*=5.78
D*=0
D*=2 10-3
homogeneous medium

Figure 11

3.2.1. Conclusion

Nous avons étudié le comportement en solution d'un panache de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire, injecté sous forme de pulse dans un milieu physiquement et chimiquement homogène. En adimensionnalisant le système d'équations, nous réduisons le nombre de paramètres indépendants du système à n et $K^* = \gamma K_a C_0^{n-1}$. Nos résultats convergent avec les résultats précédemment trouvés dans le cas d'une sorption cinétique linéaire. Ainsi la cinétique n'a pas d'effet à long terme sur le comportement du panache qui tend alors vers celui d'un panache soumis à une sorption à l'équilibre. Nous avons montré les comportements asymptotiques suivants pour les moments spatiaux :

$$
\begin{aligned}
m(t) &\propto M_0 \frac{(\alpha t)^{n-1}}{\gamma K_a C_0^{n-1}} \\
V(t) &\propto U \frac{(\alpha t)^{n-1}}{\gamma K_a C_0^{n-1}} \\
\sigma^2(t) &\propto \frac{U^2}{\alpha^2} \frac{(\alpha t)^{2n}}{\left(\gamma K_a C_0^{n-1}\right)^{1.75}} \quad \text{pour } n<1 \\
\sigma^2(t) &\to \frac{U^2}{\alpha} \frac{\gamma K_a \cdot t}{(1+\gamma K_a)^3} \text{ pour } n=1
\end{aligned}
\qquad \text{(II.70)}
$$

A long terme, l'effet de la cinétique s'efface donc au profit de celui de la nonlinéarité. Dans les premiers instants du trajet, par contre, la cinétique entraîne la formation de double pics dans le distribution du panache qui se traduisent par des anomalies sur les trois premiers moments spatiaux. La formation de ces phénomènes est favorisée par la nonlinéarité ainsi que par une forte valeur de *K**. Nous montrons que les temps d'apparition et de disparition des double pics sont contrôlés par la vitesse de réaction α ainsi que le paramètre *K**. En particulier, nous dérivons le temps de disparition du double pic, $T_d = 1/(1-n)\cdot\alpha\cdot K^*$.

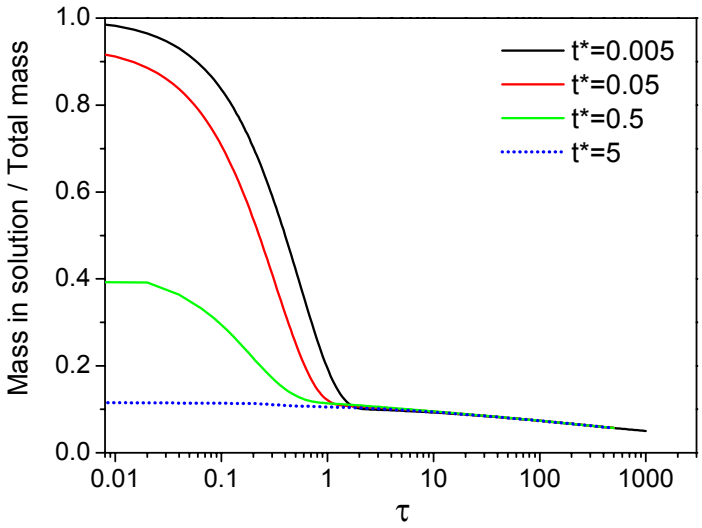
3.3. EFFETS DES CONDITIONS INITIALES SUR LE COMPORTEMENT EN SOLUTION DU PANACHE

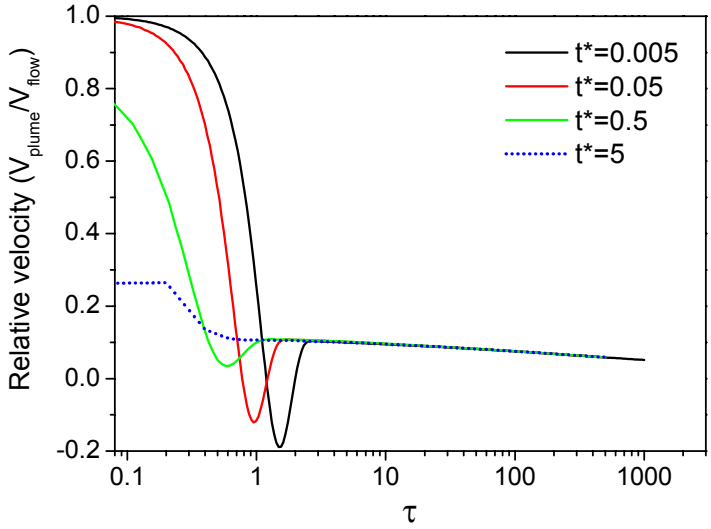
3.3.1. Effet de la longueur de l'injection

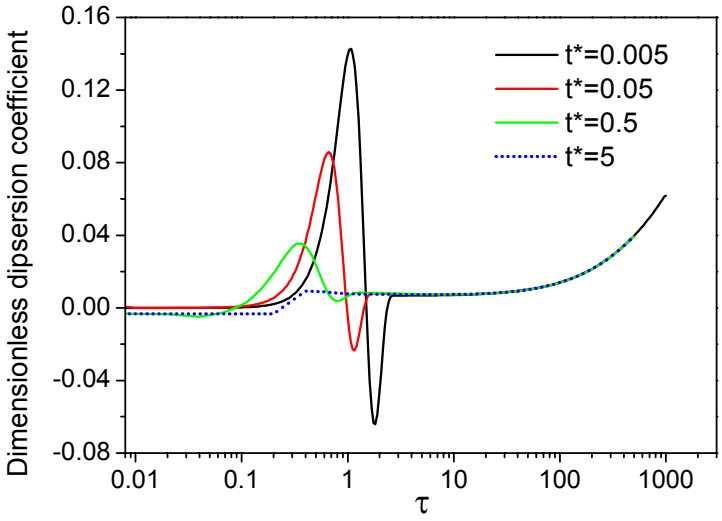
Nous avons étudié l'effet de la longueur de l'injection sur le comportement du soluté. La masse injectée est du même ordre de grandeur que dans le cas d'une injection instantanée sous forme de pulse mais le temps de l'injection est différent. La masse injectée dans le milieu est répartie uniformément sur plusieurs volumes élémentaires entrant dans le milieu. Afin de pouvoir comparer les différentes simulations, nous avons défini le temps initial comme le moment où toute la masse de soluté est injectée dans le milieu. Nous définissons un temps adimensionnel d'injection du panache $t^* = \alpha t_i$ où t_i est le temps d'injection du panache.

La concentration initiale en solution peut alors être décrite par :

$$
\begin{aligned}
C(0,\tau) &= C_0/t^* \quad \text{pour } 0<\tau<t^* \\
C(x^*,0) &= 0 \qquad \text{pour } x^*>0
\end{aligned}
\qquad \text{(II.71)}
$$







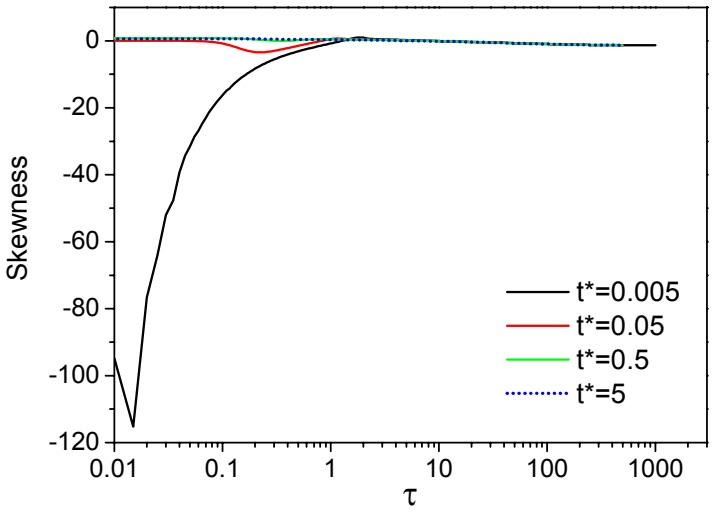


Planche II.5 - Moments spatiaux adimensionnels – Effet de la longueur d'injection (K=1,83 ; n=0,8)*

Nous nous sommes placés dans un milieu analogue à celui décrit précédemment : le champ de vitesse s'étend sur une distance adimensionnelle L_d*=1000, discrétisée en 20000 mailles.

Les moments spatiaux obtenus pour différentes valeurs de t*, pour K^*=5 et n=0.8 sont présentés sur la planche II.5. Comme nous nous y attendions, nous observons que le comportement asymptotique du panache ne dépend pas de sa longueur initiale. Par contre, nous constatons une diminution des effets associés au double pic lorsque la longueur initiale du panache augmente. Ces résultats sont logiques puisque lorsque la longueur initiale du panache augmente, la désorption doit être encore plus lente pour obtenir une séparation entre les deux fractions du panache.

De plus ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Michalak et Kitanidis (2000) dans le cas linéaire. Ils ont en effet suggéré que l'apparition de phénomènes de double pic dépende de la valeur du paramètre adimensionnel $Da_I = Rt^*$, paramètre qu'ils ont appelé nombre de Damkohler de première espèce, où R est le coefficient de retard idéal. Ils ont identifié deux gammes de valeurs de Da_I conduisant à la formation d'un double pic. Pour une valeur du nombre Da_I inférieure à 1, le double pic se produit quelle que soit la valeur de R. Par contre pour une valeur du nombre Da_I comprise entre 1 et 3, le double pic se produit uniquement pour de grandes valeurs de R.

Le tableau II.1 synthétise les conditions d'observation du double pic et des phénomènes associés, ici baisse temporaire de la vitesse du panache, en fonction des valeurs de K* et t* pour un coefficient de Freundlich égal à 0,8. Nous observons des double pics pour une large gamme de valeurs de K* et t*. Le facteur limitant l'apparition de doubles pics semble être le temps d'injection du panache. En effet pour $t^* \geq 5$, nous n'observons plus de double pic, même pour de grandes valeurs de K* (cf. cas n° 27). Dans certains cas il arrive que la baisse temporaire de la vitesse moyenne du panache associée au double pic ne soit pas visible. Ceci se produit pour de petites valeurs de K* (cf. cas n° 8, 11 et 18-19) et lorsque K* augmente les effets associés au double pic apparaissent. La gamme d'observation d'un double pic est donc beaucoup plus large lorsque la sorption est non linéaire que lorsqu'elle est linéaire.

3.3.2. Injection sous forme de Gaussienne

Nous avons étudié l'effet d'une injection sous forme de Gaussienne sur le comportement du soluté. La masse injectée est du même ordre de grandeur que dans le cas d'une injection instantanée sous forme de pulse mais le temps de l'injection est différent. Contrairement au type d'injection précédent où la masse injectée était répartie uniformément sur les volumes entrant dans le milieu, la masse injectée dans le milieu est ici répartie sur les volumes selon une distribution gaussienne. La concentration initiale en solution peut alors être décrite par :

$$C(0,\tau) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\tau - \mu)^2}{2\sigma^2} \right) \qquad \text{(II.72)}$$

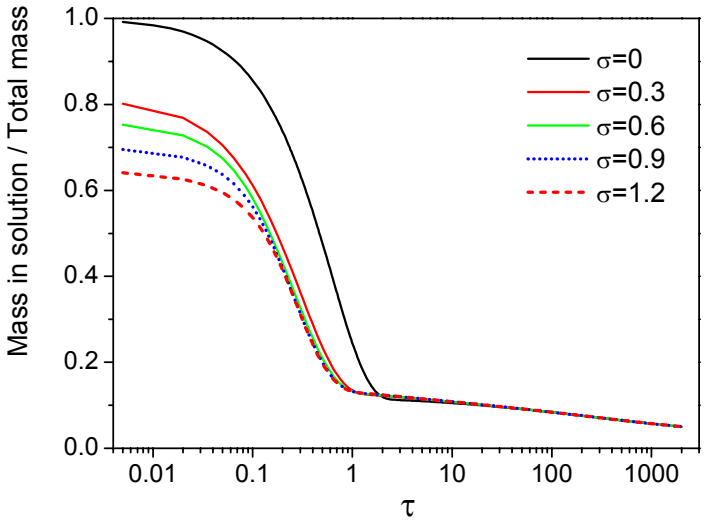
$$C(x^*,0) = 0 \qquad \text{pour } x^* > 0$$

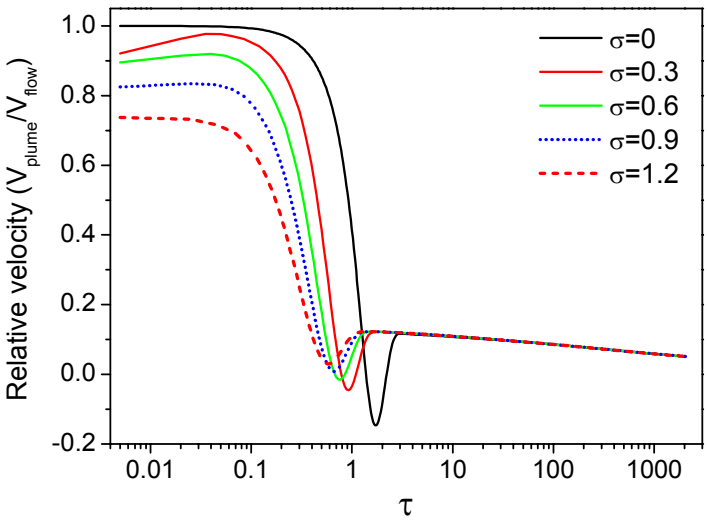
Nous nous sommes placés dans un milieu analogue à celui décrit précédemment et avons comparé les résultats obtenus avec ceux obtenus dans le cas où la masse est injectée instantanément. Nous avons défini τ=0 quand 99% de la masse a été injectée.

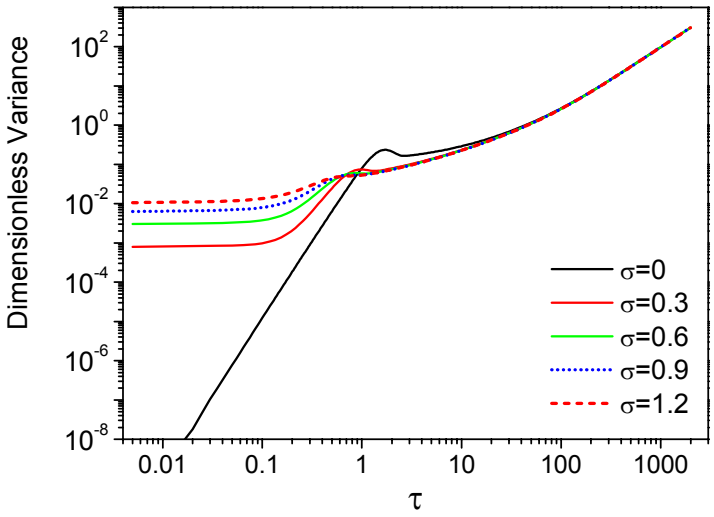
La planche II.6 présente les moments spatiaux obtenus lorsque la longueur de la gaussienne varie, i.e. lorsque σ varie. L'effet d'une injection sous forme gaussienne est assez similaire à celui d'une injection en "marche d'escalier". Encore une fois les résultats asymptotiques ne sont pas influencés par la forme de l'injection. Seul le comportement pré asymptotique est modifié. Lorsque la largeur de la gaussienne augmente, les effets associés au double pic diminuent, le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique diminue et le coefficient d'asymétrie à court terme augmente.

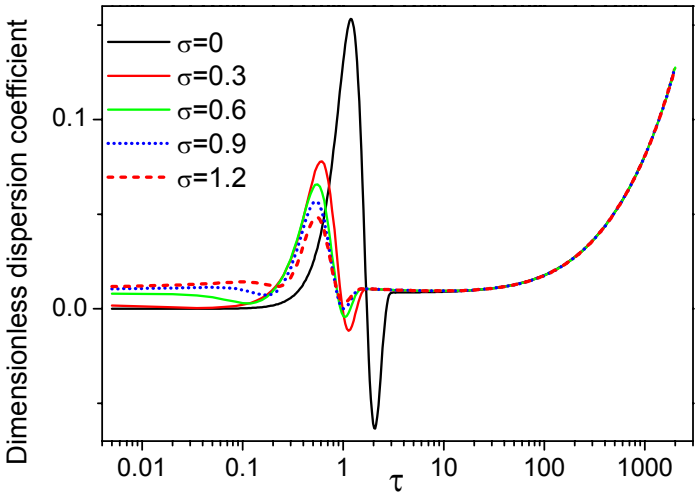
	K^*	t^*	anomalie de la vitesse	double pic
1	0.23	0.005	oui	oui
2	0.46	0.005	oui	oui
3	1.59	0.005	oui	oui
4	1.83	0.005	oui	oui
5	2.52	0.005	oui	oui
6	4.12	0.005	oui	oui
7	8.69	0.005	oui	oui
8	0.15	0.025	non	oui
9	1.83	0.05	oui	oui
10	6.40	0.1	oui	oui
11	0.23	0.5	non	oui
12	0.46	0.5	oui	oui
13	1.59	0.5	oui	oui
14	1.83	0.5	oui	oui
15	2.52	0.5	oui	oui
16	4.12	0.5	oui	oui
17	6.40	0.5	oui	oui
18	0.46	0.75	non	oui
19	0.23	2	non	oui
20	6.40	2	oui	oui
21	0.23	2.5	non	oui
22	0.46	2.5	non	oui
23	0.91	2.5	non	oui
24	1.83	2.5	non	oui
25	6.40	2.5	oui	oui
26	1.83	5	non	non
27	8.69	5	non	non
28	1.83	10	non	non
29	1.83	40	non	non

Tableau II.1 – Conditions d'observation du double pic et des anomalies associées des moments spatiaux pour n=0,8









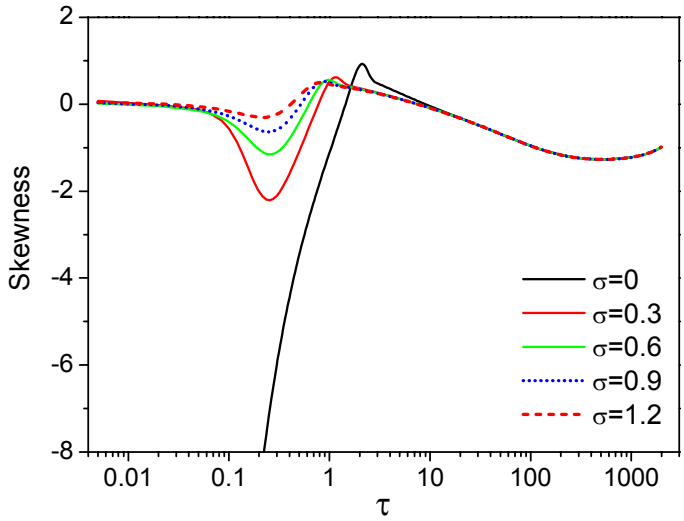
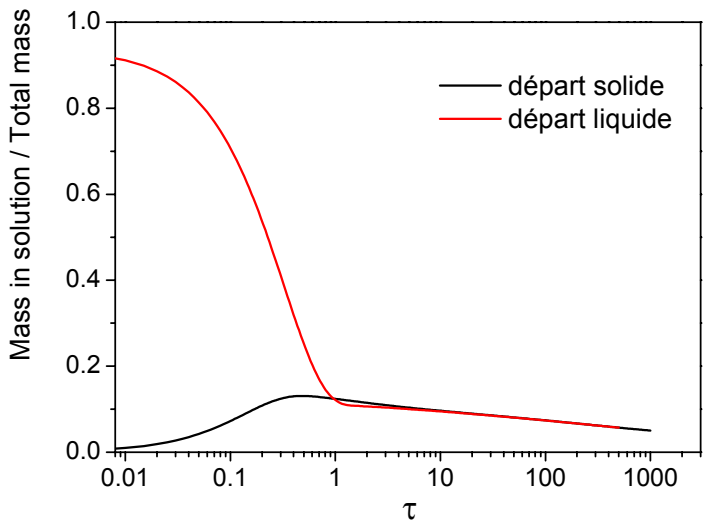
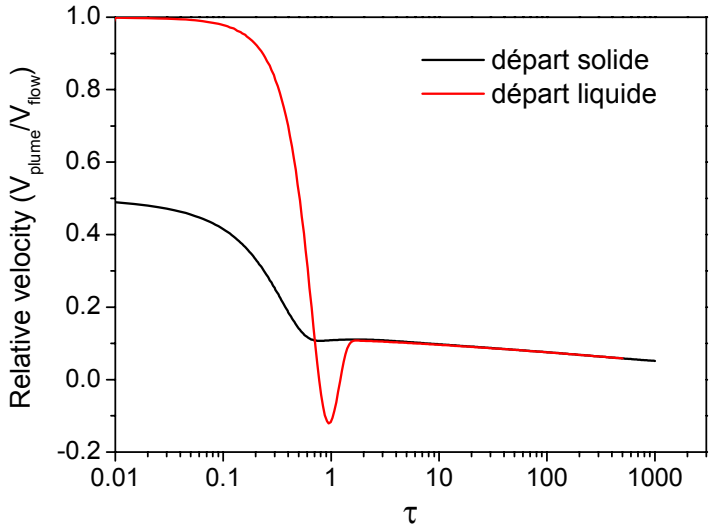
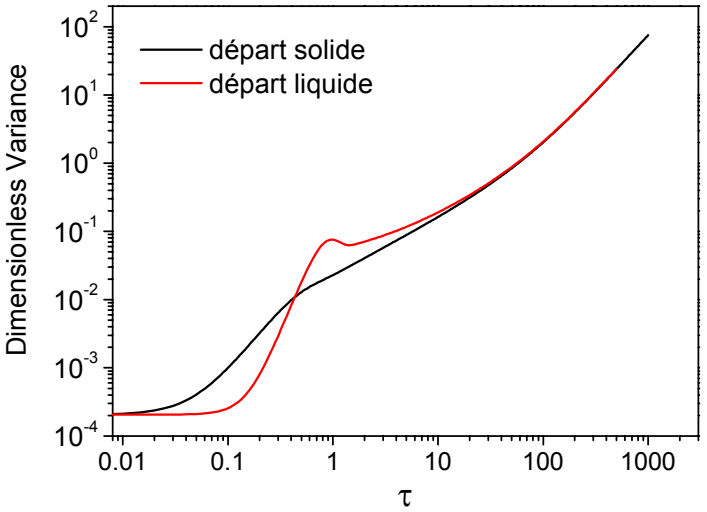
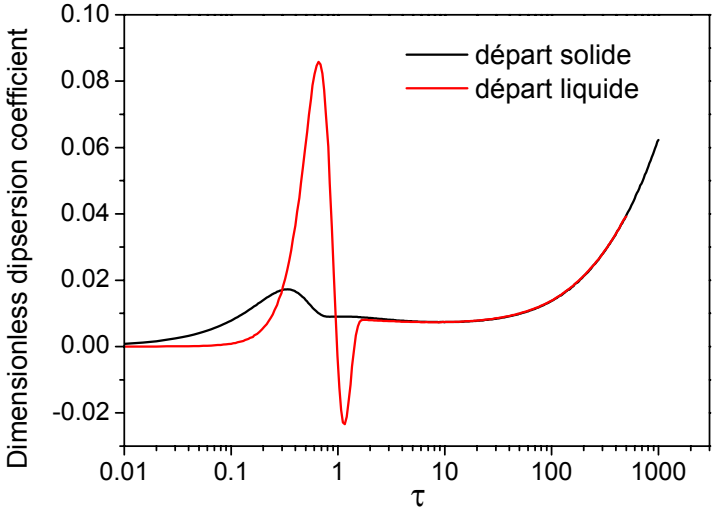


Planche II.6 - Moments spatiaux adimensionnels – Effet d'une injection sous forme gaussienne (K=1,83 ; n=0,8 ; t_0 quand 99% de la masse a été injectée)*









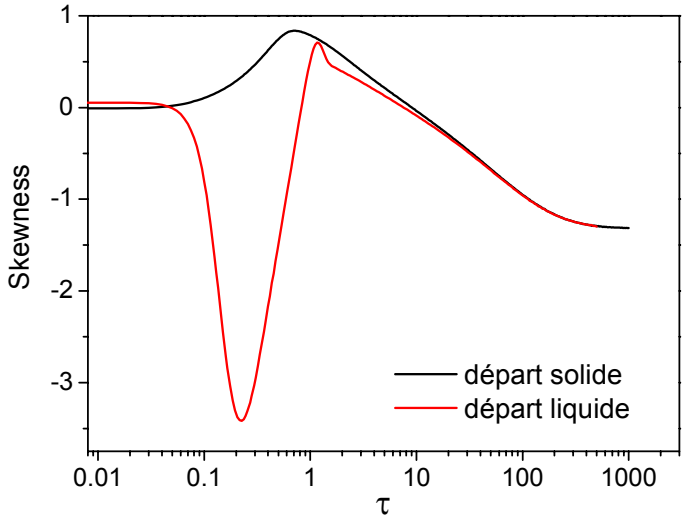
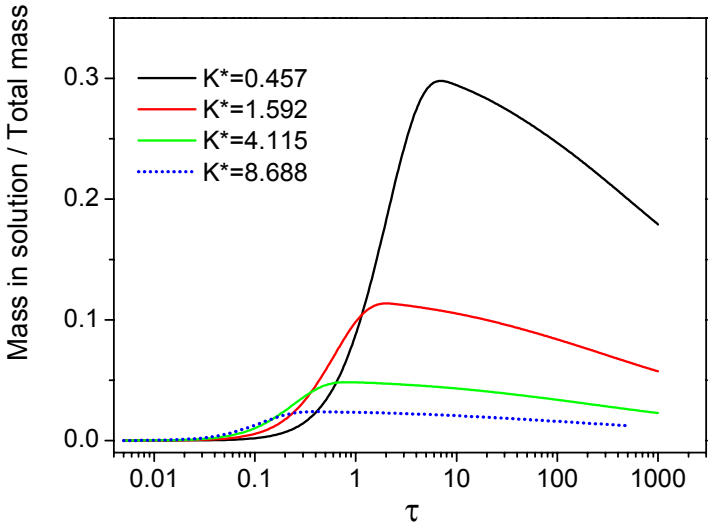
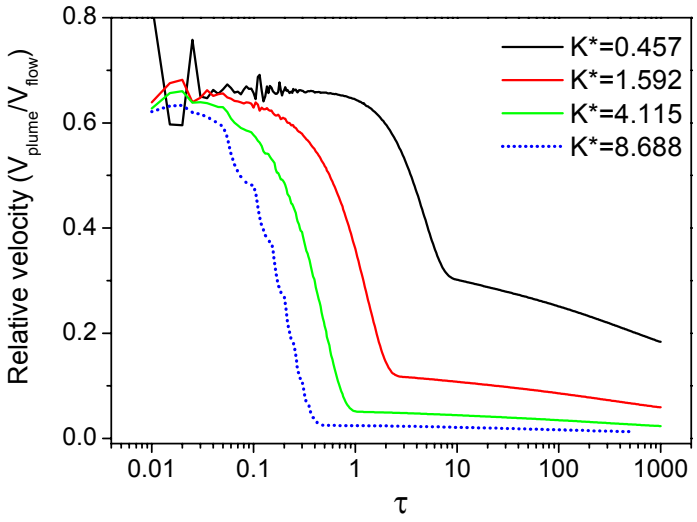
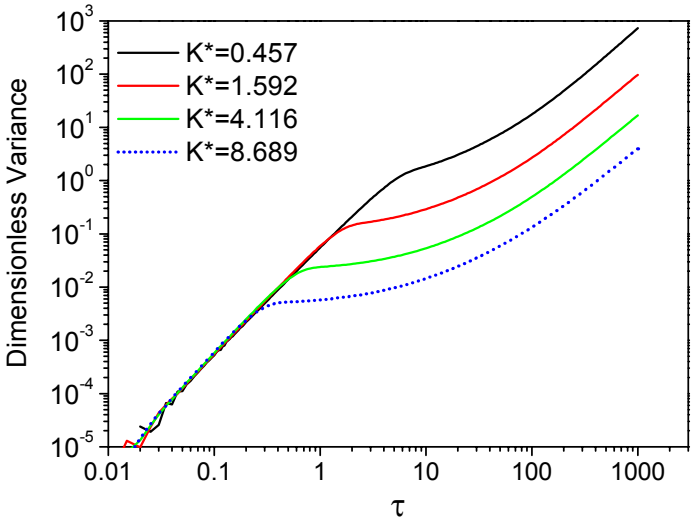
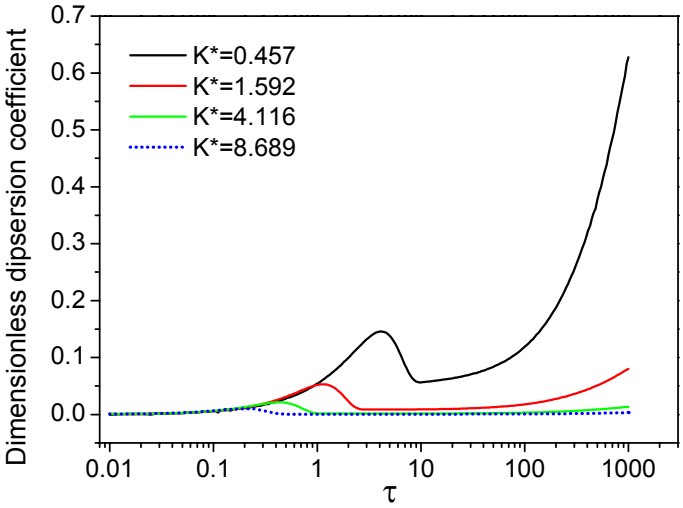


Planche II.7 – Moments spatiaux adimensionnels – Effet de la phase d'origine du panache (K=1,83 ; n=0,8 ; L*=0,05)*









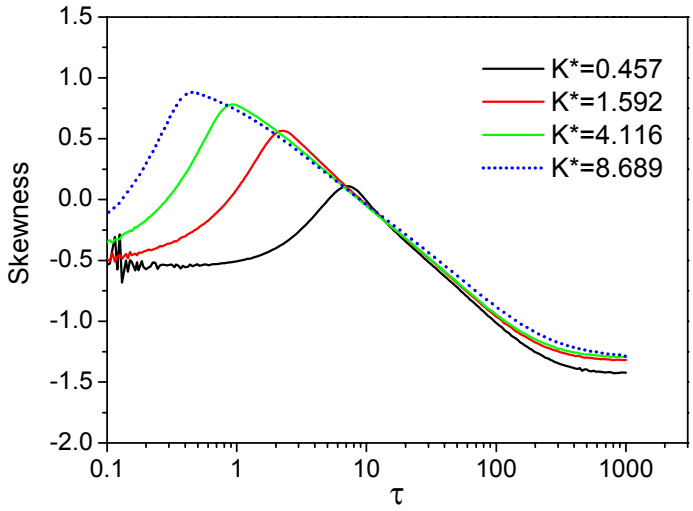
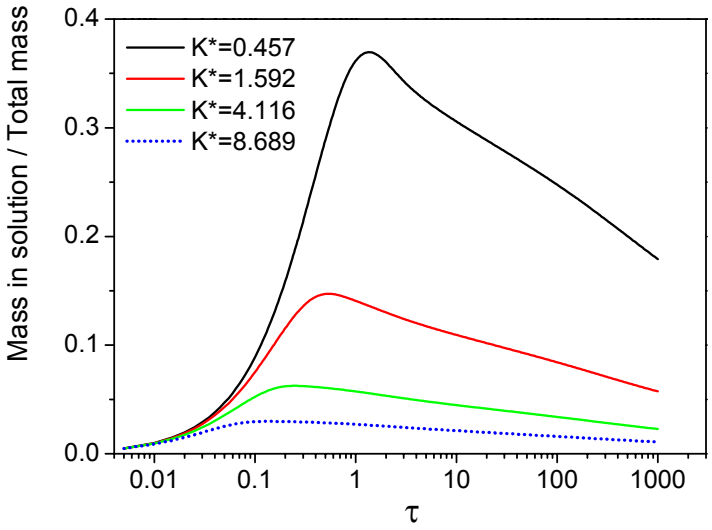
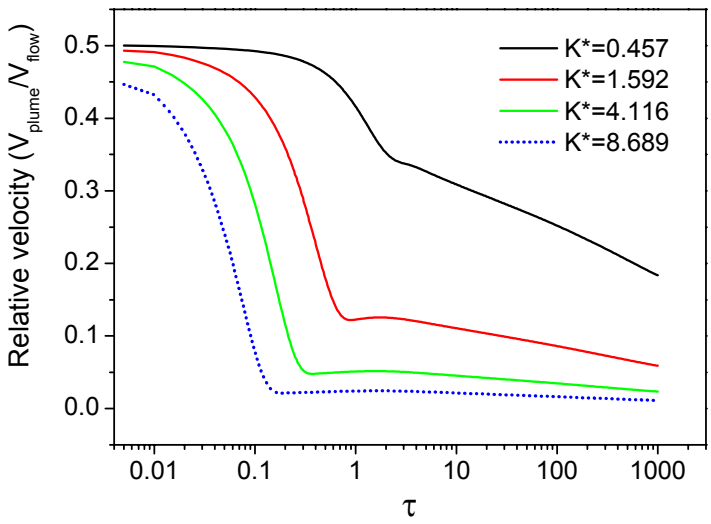
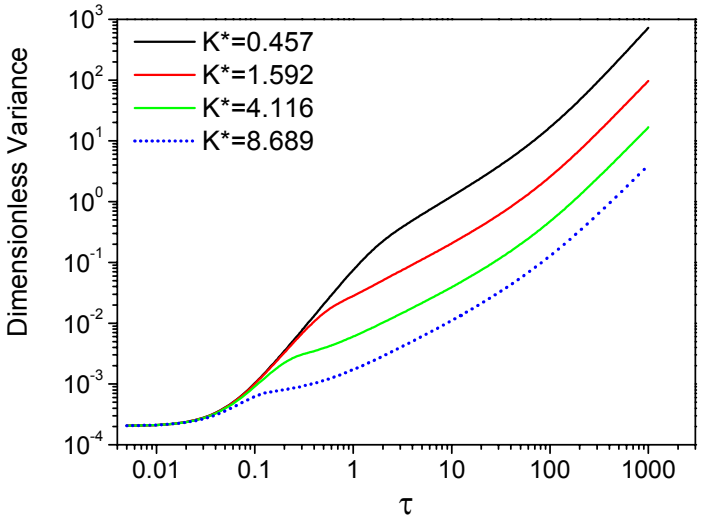
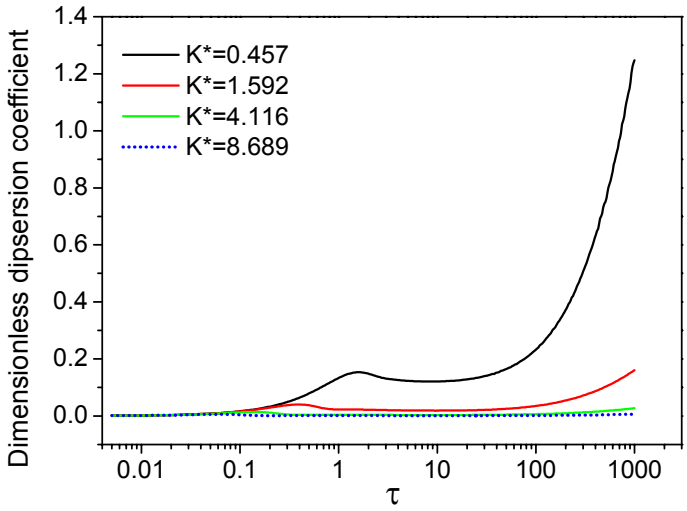


Planche II.8 – Moments spatiaux adimensionnels pour la fraction amont uniquement (i.e. 2nd pic uniquement) – Effet de K (n=0,8 ; pulse)*









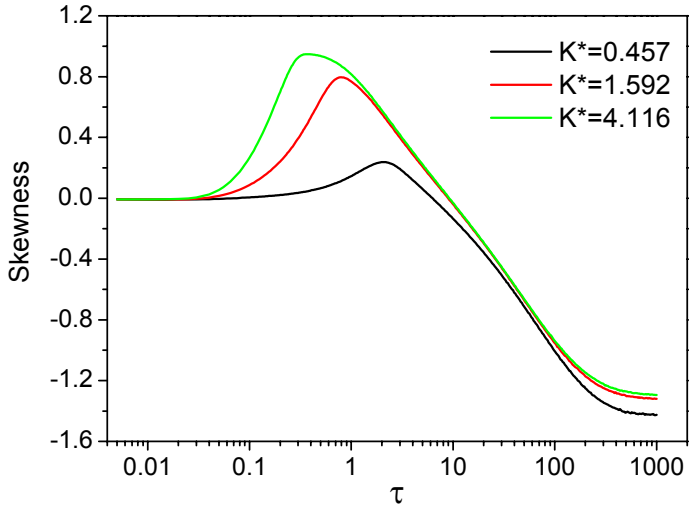


Planche II.9 – Moments spatiaux adimensionnels pour un départ du soluté sur le solide – Effet de K ; n=0,8*

3.3.3. Départ sur la phase solide

Dans cette partie, nous nous intéressons à la distribution spatiale en phase aqueuse d'un panache de soluté initialement adsorbé sur la phase solide. Des volumes d'eau claire sont alors envoyés dans le milieu afin de le "décontaminer". Nous redéfinissons les concentrations adimensionnelles et le paramètre adimensionnel K^* de la façon suivante :

$$C^* = \frac{C}{\gamma S_0} \text{ et } S^* = \frac{S}{S_0} \qquad \text{(II.73)}$$

$$K^* = \gamma K_a S_0^{n-1}$$

où S_0 est la masse de soluté initialement adsorbée sur la phase solide.

Les conditions initiales pour les concentrations deviennent les suivantes :

$$C(x^*,0) = 0$$
$$C(0,\tau) = 0 \qquad \text{(II.74)}$$

$$S(x^*,0) = S_0 / L^* \quad \text{pour } 0 < x^* < L^*$$
$$S(x^*,0) = 0 \quad \text{pour } x^* > 0 \qquad \text{(II.75)}$$

où L^* est alors le paramètre adimensionnel correspondant à la longueur initialement contaminée. Nous nous sommes placés dans un milieu analogue à celui décrit précédemment et avons comparé les résultats obtenus avec ceux obtenus dans le cas où la même masse est injectée en solution sur une longueur identique à la longueur contaminée. La planche présente les moments spatiaux obtenus pour n=0,8 ; K^*=1,59 ; L^*=0.05.

Nous constatons que les comportements asymptotiques de tous les moments sont identiques à ceux obtenus dans le cas où la masse de soluté est injectée en solution. Par contre, le comportement pré-asympotique diffère ; en particulier, nous n'observons pas d'anomalies dans le comportement des moments. Dans ce cas, il ne peut en effet pas se produire de doubles pics dans la distribution du panache en solution. Nous avons tracé les moments spatiaux correspondant uniquement à la fraction amont en solution (i.e. second pic) dans le cas où le soluté est injecté en solution. La planche II.8 présente les résultats obtenus pour différentes valeurs de K^*. Si nous comparons ces moments avec les moments spatiaux obtenus pour un panache initialement adsorbé planche II.9, nous constatons une forte similitude. Ceci est logique car les moments spatiaux de la seconde fraction correspondent à la masse de soluté qui a été adsorbée et qui se désorbe, ce qui est quasiment équivalent au cas étudié ici. La distribution reste alors unimodale.

3.3.4. Conclusion

Les conditions initiales (forme de l'injection ou phase initiale du panache) n'ont pas d'impact sur le comportement asymptotique du panache. Par contre, elles modifient son comportement pré asymptotique ; en particulier les conditions d'apparition du double pic. Ainsi, il n'existe pas de double pic lorsque le soluté se trouve initialement sur la phase solide. Dans ce cas, le comportement du panache est similaire à celui du second pic dans le cas d'une injection sous forme de pulse. Par ailleurs, le temps d'injection du panache en solution est le facteur limitant d'apparition d'un double pic. Pour n=0,8, nous avons montré qu'il n'apparaît pas de double pic pour un temps d'injection supérieur ou égal à 5.

3.4. COMPORTEMENT DANS UN MILIEU CHIMIQUEMENT HETEROGENE

Nous considérons dans cette partie un milieu chimiquement hétérogène. Nous avons analysé l'effet de deux types d'hétérogénéités chimiques. Dans le premier type, l'aquifère est divisé en zones réactives et zones non réactives distinctes comme dans l'étude d'Espinoza et Valocchi (1997) alors que dans le second type, l'hétérogénéité est représentée par une distribution aléatoire des paramètres chimiques caractéristiques de la réaction de sorption. Nous comparons les résultats obtenus en milieu chimiquement hétérogène avec ceux obtenus pour un milieu homogène dont les caractéristiques chimiques sont égales à la moyenne des caractéristiques chimiques du milieu hétérogène.

3.4.1. Aquifère divisé en zones réactives et zones non réactives distinctes

3.4.1.1. Champ aléatoire

De la même manière que dans l'étude d'Espinoza et Valocchi (1997), nous considérons un milieu dans lequel la sorption ne se produit qu'en une portion limitée de l'aquifère, qui est alors constitué de zones réactives et de zones non réactives distinctes. La distribution des sites réactifs est représentée par un processus aléatoire de Bernoulli, B. La loi de distribution ne prend que deux valeurs, à savoir 1 avec une probabilité p et 0 avec une probabilité (1-p) où 1 représente un site réactif et 0 un site non réactif. p représente donc la probabilité d'avoir un site réactif. Par ailleurs, Espinoza et Valocchi ont associé une longueur de corrélation λ au modèle de Bernoulli. En adoptant la même démarche dans le cas d'une sorption cinétique gouvernée par une isotherme non linéaire, l'équation (II.60) est modifiée de la façon suivante :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha\left(\gamma K_a B C^n - S\right) \tag{II.76}$$

et sous forme adimensionnelle :

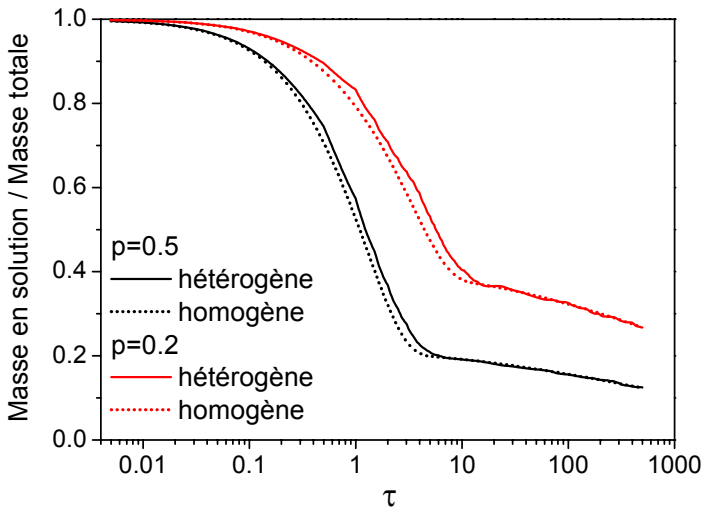
$$\frac{\partial S^*}{\partial \tau} = B \cdot K^* C^{*n} - S^* \tag{II.77}$$

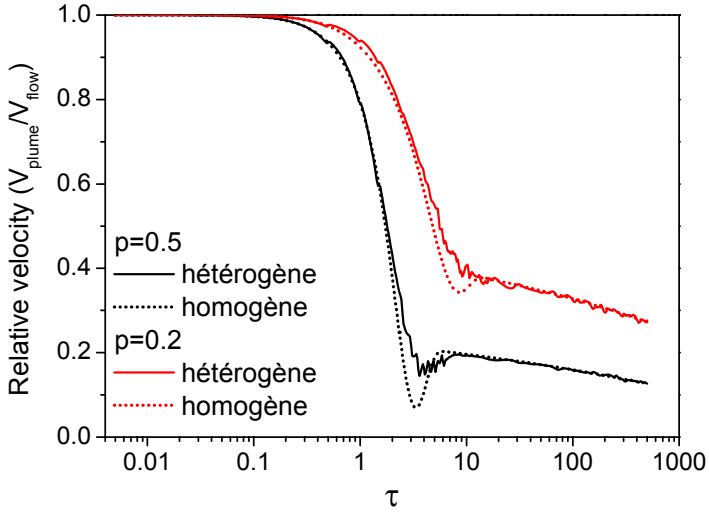
où B est le processus aléatoire de Bernoulli.

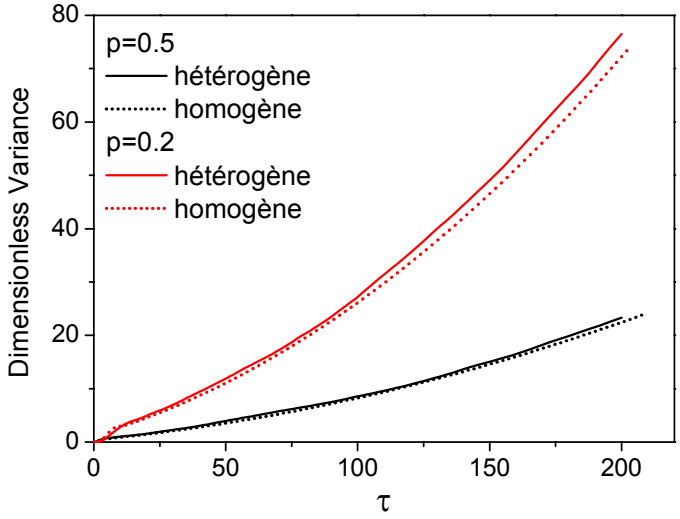
La solution numérique de ce problème stochastique est basée sur une approche de Monte-Carlo utilisant 200 réalisations du processus aléatoire décrivant l'hétérogénéité chimique. Pour créer une réalisation synthétique du processus aléatoire de Bernoulli, le milieu est divisé en éléments de longueurs λ, qui peuvent donc englober plusieurs mailles. Un nombre aléatoire, tiré d'une distribution uniforme entre 0 et 1, est attribué à chaque élément. Si le nombre est supérieur à p, le site est défini comme non réactif (B=0) et si le nombre est inférieur à p le site est défini comme réactif (B=1).

3.4.1.2. Comparaison avec un milieu chimiquement homogène dans lequel le coefficient de distribution est égal à la moyenne des coefficients de distribution

Nous comparons ici les résultats obtenus en milieu chimiquement hétérogène avec les résultats obtenus dans un milieu homogène avec un coefficient de distribution égal à la moyenne des coefficients de distribution du milieu hétérogène. Ainsi nous comparons un milieu hétérogène dans lequel la probabilité d'avoir un site réactif est p avec un milieu homogène dans lequel le coefficient de sorption est égal à $p.K_a$. La planche II.10 présente les moments spatiaux obtenus par simulations pour n=0,8, K*=1,59 et une longueur de corrélation adimensionnelle égale à λ*=0,5, pour deux probabilités différentes d'avoir un site réactif p=0,2 et p=0,5.







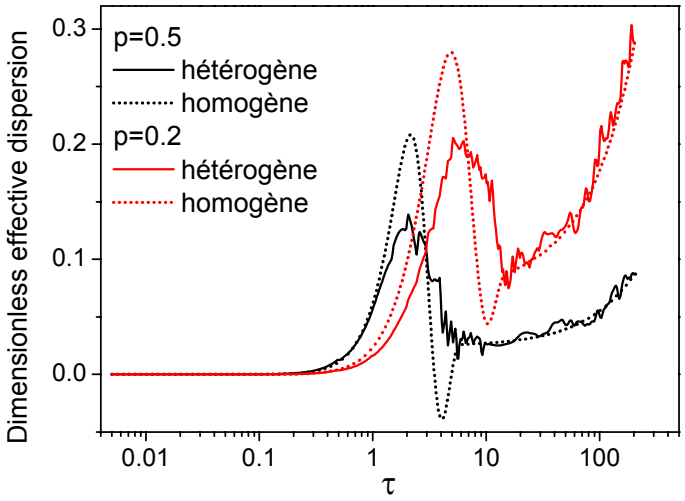


Planche II.10 – Moments spatiaux adimensionnels – Effet d'une hétérogénéité chimique de type répartition aléatoire des sites réactifs selon un processus de Bernoulli. ($K_{hétéro}$=1,59 ; n=0,8 ; pulse ; λ*=0,5) – Comparaison avec un milieu homogène dans lequel K_{homo}* =p.$K_{hétéro}$**

Les comportements asymptotiques du moment d'ordre zéro, de la vitesse et du coefficient de dispersion sont identiques. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le cas linéaire par Espinoza et Vallochi. A partir des résultats que nous avons trouvés dans un milieu homogène, nous pouvons donc dire que la pente des asymptotes du moment d'ordre zéro et de la vitesse est proportionnelle à τ^{n-1}/pK^*. La figure II.20 montre que cette hypothèse est vérifiée par les simulations numériques. Par ailleurs, même si le coefficient de dispersion effectif tend asymptotiquement vers celui d'un milieu homogène, les résultats montrent un étalement du panache autour de sa position moyenne plus important dans le cas du milieu hétérogène. Si à long terme, la variance augmente au même rythme dans les deux cas, le comportement pré asymptotique de la dispersion effective est différent.

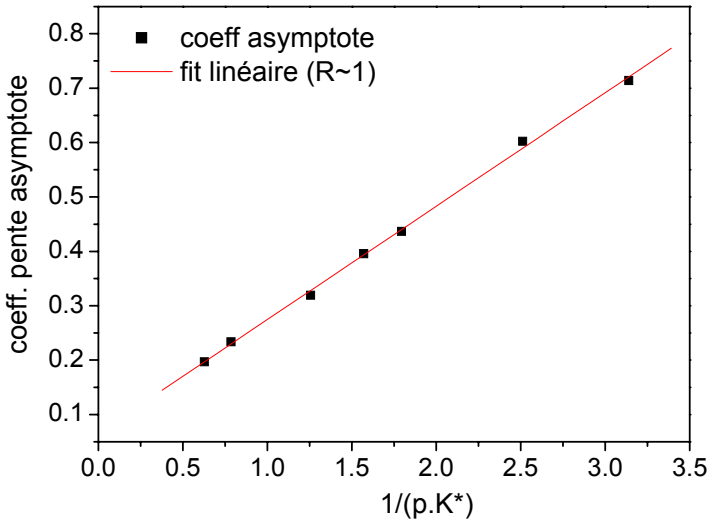


*Fig. II.20 – Constante de la loi puissance asymptote de la vitesse moyenne du panache en fonction de 1/pK**

Ainsi, le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique est plus long pour un milieu hétérogène. Ce type d'hétérogénéité chimique affecte donc la vitesse apparente de réaction : tout se passe comme si la réaction était cinétiquement plus lente. Espinoza et Valocchi parlent d'une sorte d'effet "macrocinétique" ou "pseudocinétique". Les phénomènes associés au double pic sont également modifiés par l'hétérogénéité chimique. Les amplitudes des anomalies de la vitesse et de la dispersion effectives sont beaucoup plus faibles dans un milieu hétérogène.

La figure II.21 montre l'effet d'une telle hétérogénéité chimique sur la courbe de restitution du panache. Nous remarquons que la position des pics n'est pas modifiée par l'hétérogénéité chimique. Par contre, leur amplitude est modifiée : la hauteur du premier pic augmente lorsque le milieu est hétérogène et celle du second diminue ce qui signifie que la vitesse de sorption est plus lente dans le milieu hétérogène. Cette observation est cohérente avec le fait que le comportement asymptotique est atteint plus tardivement en milieu hétérogène.

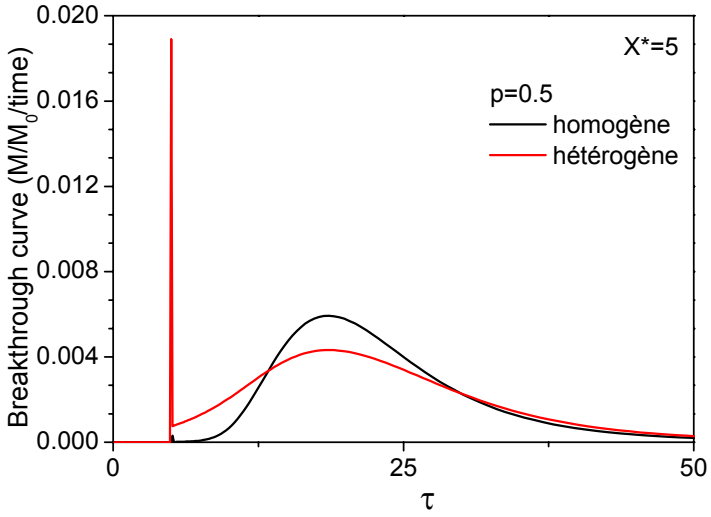


Fig. II.21 – Comparaison des courbes de restitution obtenues dans un milieu hétérogène et dans un milieu homogène ayant en moyenne les mêmes paramètres chimiques.

3.4.1.3. Effet de la valeur de la longueur de corrélation

Nous avons également étudié l'influence d'une variation de la longueur de corrélation, λ, de l'hétérogénéité sur le comportement du soluté. La figure II.22 présente le comportement des moments spatiaux d'ordre zéro et un lorsque λ varie. Lorsque λ augmente les effets de l'hétérogénéité chimique sont accentués : l'amplitude des phénomènes associés au double pic diminue encore et le temps pour atteindre le comportement asymptotique augmente encore légèrement. Nous pouvons logiquement supposer que tant que le panache n'a pas parcouru une distance supérieure à plusieurs fois λ, son comportement moyen fluctue autour du comportement moyen dans un milieu homogène équivalent. Ainsi plus la longueur de corrélation est grande plus le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique est long. La figure II.23 montre l'effet d'une variation de l sur la courbe de restitution du panache. Une augmentation de λ accroît la hauteur du 1er pic et diminue celle du second en l'étalant.

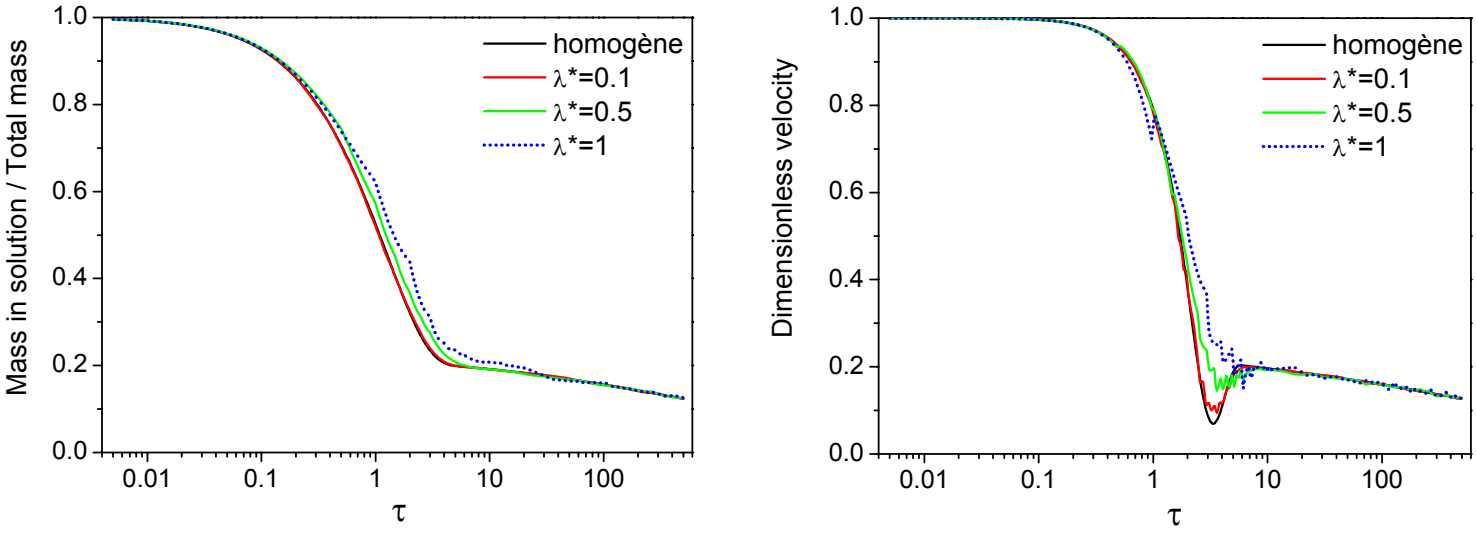


Fig. II. 22– Effet d'une variation de la "longueur de corrélation" d'une hétérogénéité chimique de type Bernoulli sur les moments spatiaux d'ordre zéro et un.

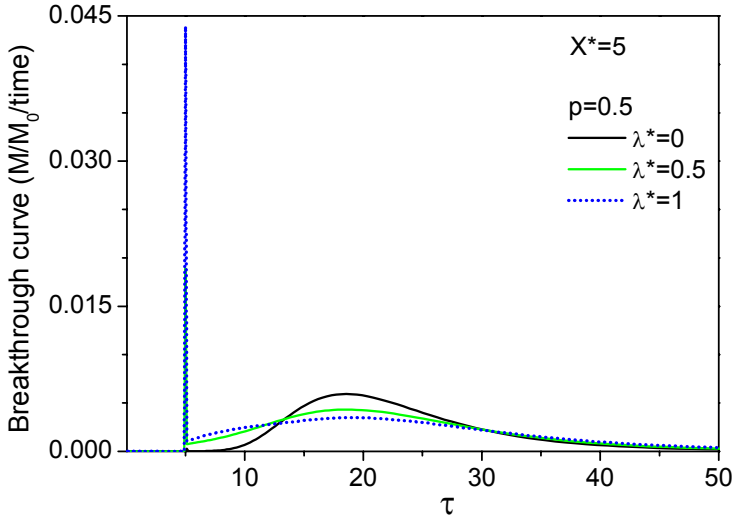


Fig. II.23 - Effet d'une variation de la "longueur de corrélation" d'une hétérogénéité chimique de type Bernoulli sur la courbe de restitution du panache.

3.4.2. Distribution aléatoire des paramètres chimiques

3.4.2.1. Champ aléatoire

Dans cette partie, l'hétérogénéité du milieu est représentée par une distribution spatiale aléatoire de la valeur de l'intensité de sorption K_a ou de la valeur de la vitesse de réaction α. L'équation régissant le transfert de masse s'écrit alors :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha(x)\left(\gamma K_a(x) C^n - S\right) \tag{II.78}$$

La distribution spatiale de l'hétérogénéité est une loi lognormale et sa corrélation spatiale est modélisée par une fonction de corrélation exponentielle :

$$C(r) = \sigma^2 \exp(-|r|/\lambda) \tag{II.79}$$

L'hétérogénéité chimique est donc décrite par la longueur de corrélation, λ, la valeur moyenne du paramètre, $\overline{K_a}$ ou $\overline{\alpha}$, et la variance σ^2 du logarithme du paramètre. La solution numérique de ce problème stochastique est basée sur une approche de Monte-Carlo utilisant 100 réalisations du processus aléatoire décrivant l'hétérogénéité chimique. Pour créer une réalisation synthétique du processus aléatoire, nous avons utilisé le même générateur que pour la génération du champ de perméabilité hétérogène (cf. paragraphe II.4.1.2.2).

3.4.2.2. Effet d'une variabilité de K_a

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet d'une variabilité spatiale de K_a. La planche II.11 présente les moments spatiaux de la distribution du soluté en phase aqueuse obtenus pour une sorption non linéaire cinétique (n=0,8 ; $\overline{K}^*$=1,89) pour différentes valeurs de σ et une longueur de corrélation adimensionnelle λ^*=0,25.

Nous constatons que l'hétérogénéité chimique n'a pas d'impact sur les comportements asymptotiques du moment d'ordre zéro, de la vitesse moyenne du panache, du coefficient de dispersion effectif et du coefficient d'asymétrie: ces moments tendent vers la même valeur que dans un milieu homogène (σ=0). Dans le cas d'une sorption linéaire à l'équilibre, Chrysikopoulos et al. (1990) ont montré que l'hétérogénéité chimique a un impact sur le transport du panache dans les premiers instants seulement. Le moment d'ordre zéro fluctue alors autour de la valeur correspondant à des paramètres moyens. Ces fluctuations sont dues aux variations de la concentration en solution associées à la traversée de zones avec des intensités de sorption différentes. A long terme, lorsque la distance parcourue est beaucoup plus grande que l'échelle de corrélation de l'hétérogénéité, le moment d'ordre zéro est le même que dans un milieu homogène. Ces résultats correspondent également à ceux trouvés pour une répartition selon une loi de Bernoulli des sites réactifs.

Par contre, l'hétérogénéité chimique modifie le comportement préasymptotique : les comportements particuliers des moments spatiaux associés au double pic sont atténués et le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique augmente lorsque σ augmente. Le coefficient d'asymétrie diminue lorsque la déviation standard de l'hétérogénéité augmente. Nous remarquons également, comme dans le cas d'une hétérogénéité selon un processus de Bernoulli, que la variabilité du coefficient K_a induit une augmentation de la dispersion macroscopique.

Sur la courbe de restitution du panache (cf. Fig. II.24), nous observons des effets similaires à ceux observés par Mishra et al. (1999): un léger déplacement de la position du pic de la courbe, une diminution de la concentration du pic et surtout une plus longue queue de restitution.

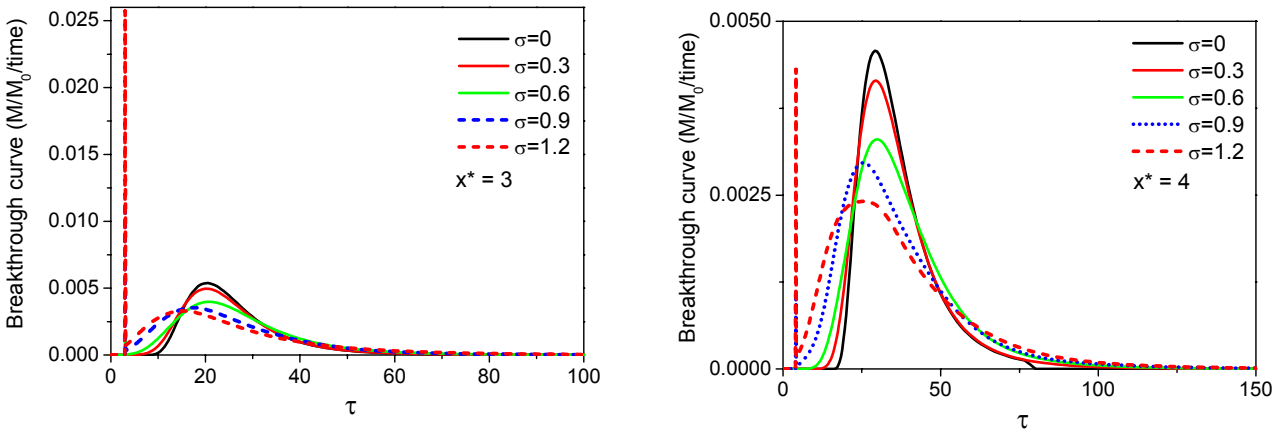


Fig. II. 24 – Effet d'une répartition aléatoire de la valeur de K_a sur la courbe de restitution du panache

3.4.2.3. Effet d'une variabilité de la vitesse de réaction

La planche II.12 présente les moments spatiaux de la distribution du soluté en phase aqueuse obtenus pour une sorption non linéaire cinétique (n=0,8 ; K*=1,89) pour différentes valeurs de σ et une longueur de corrélation adimensionnelle λ*=0,25. Une variabilité du paramètre α a des effets similaires à une variabilité du paramètre K_a sur le comportement moyen des moments spatiaux du panache. Sur la courbe de restitution (cf. Fig. II.25) nous observons à nouveau des effets similaires à ceux observés par Mishra et al. (1999): un déplacement de la position du pic, une diminution de l'amplitude du pic et surtout une plus longue queue de restitution.

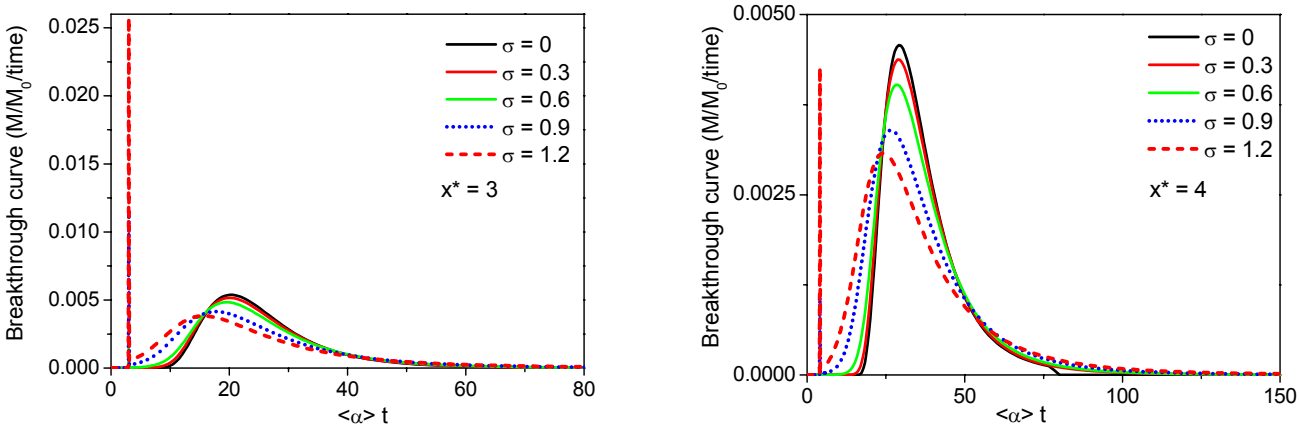
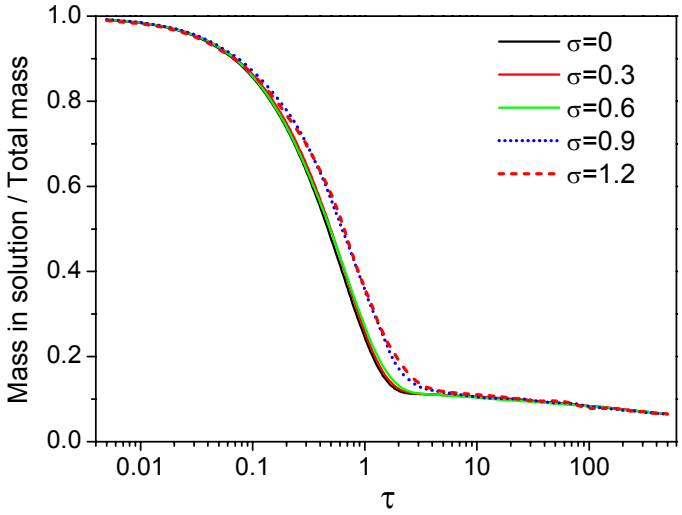
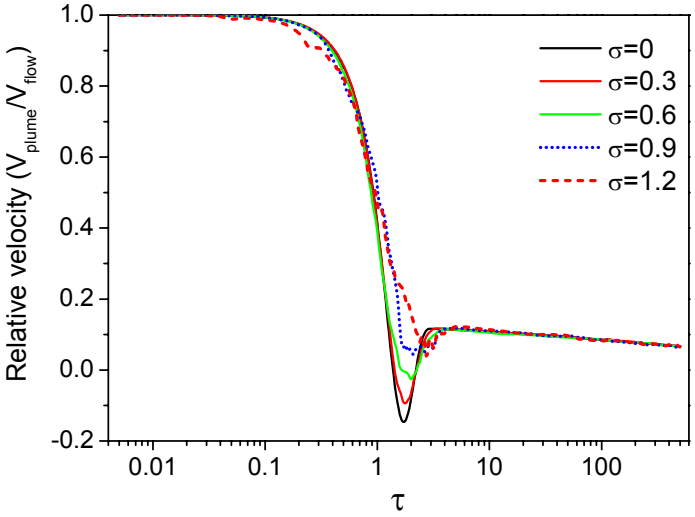
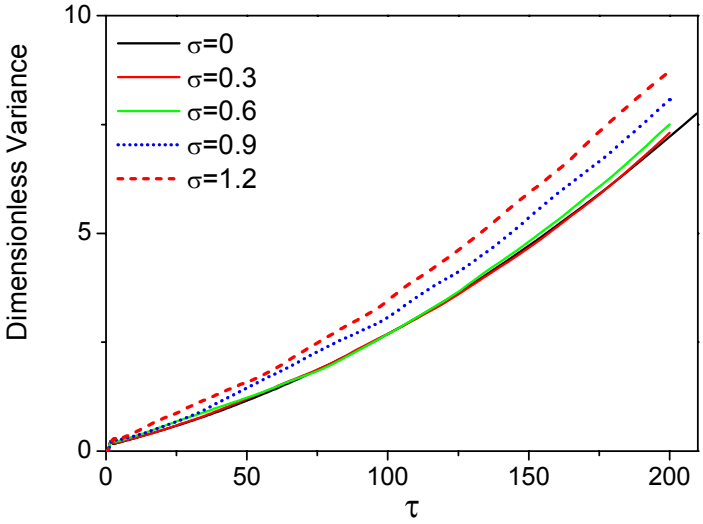
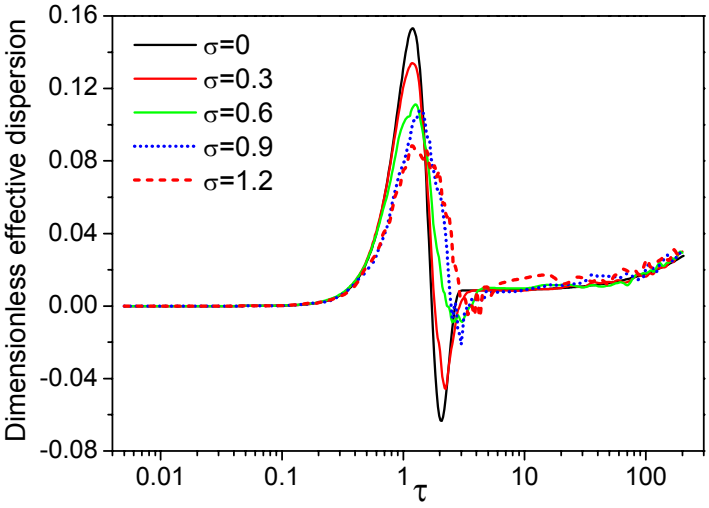


Fig. II.25 - Effet d'une répartition aléatoire de la valeur de α sur la courbe de restitution du panache









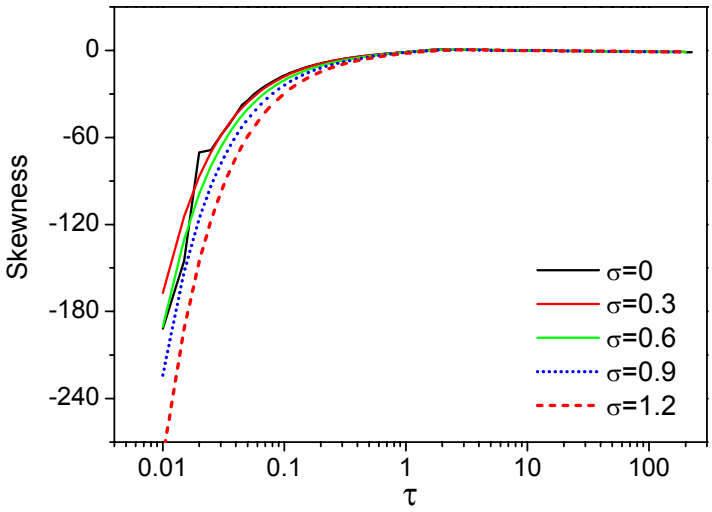
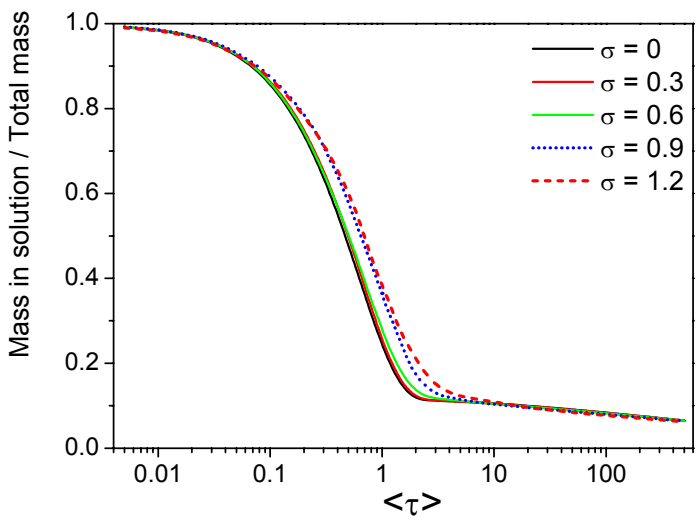
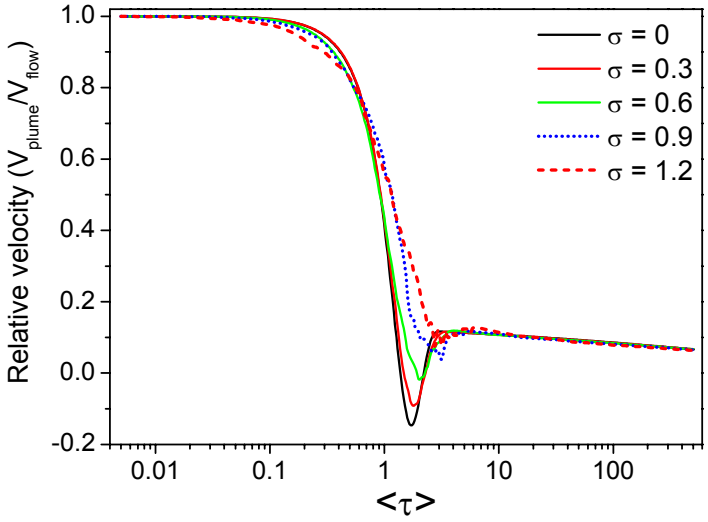
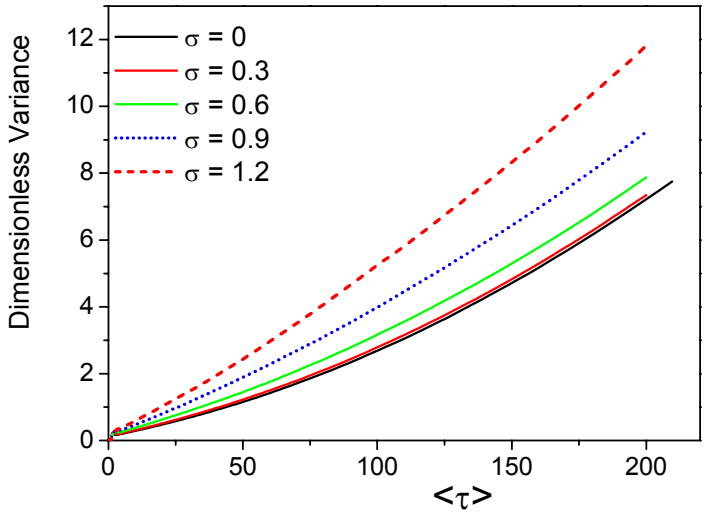
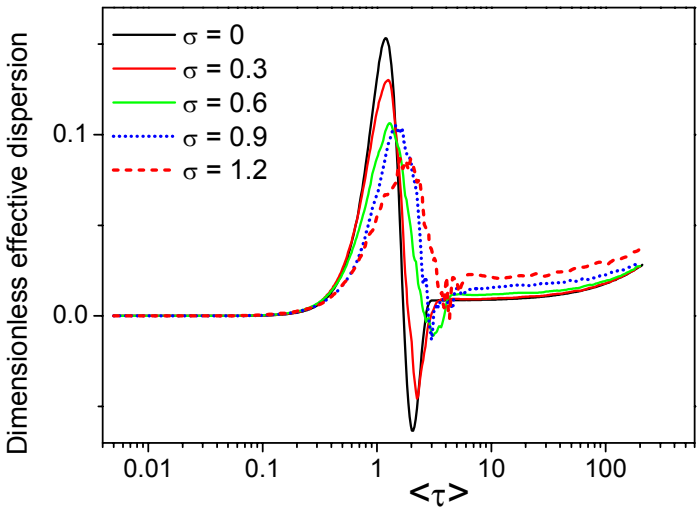


Planche II.11 – Moments spatiaux adimensionnels – Effet d'une hétérogénéité chimique de type répartition aléatoire de Ka. ($\overline{K^*}$=1,89 ; n=0,8 ; pulse ; λ=0,25)*









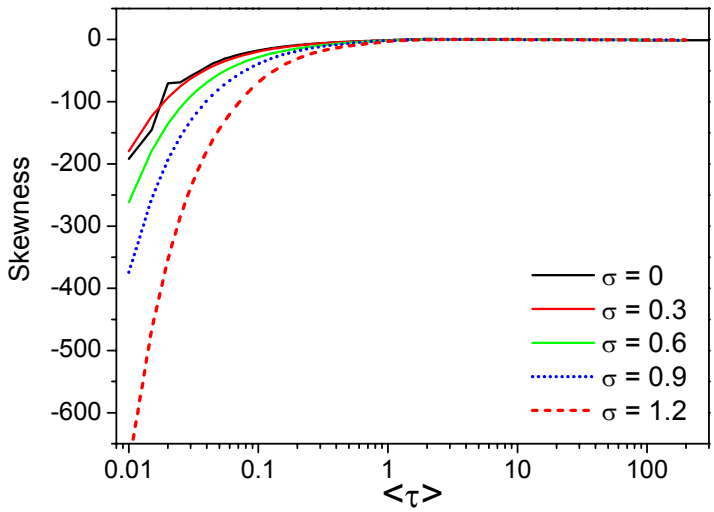


Planche II.12 – Moments spatiaux adimensionnels – Effet d'une hétérogénéité chimique de type répartition aléatoire de α. (K=1,89 ; $\overline{\alpha} = 0{,}1$; n=0,8 ; pulse ; λ*=0,25)*

3.4.3. Conclusion

Une hétérogénéité chimique n'a pas d'impact à long terme sur le moment d'ordre zéro et la vitesse moyenne du panache. Ces moments se comportent asymptotiquement comme dans un milieu homogène équivalent dont les valeurs des paramètres chimiques correspondent à la moyenne des paramètres en milieu hétérogène. Par contre l'hétérogénéité chimique augmente l'étalement du panache et ceci d'autant plus que le milieu est hétérogène et/ou la longueur de corrélation de l'hétérogénéité longue. Ainsi nous avons montré que la variabilité de K_a et/ou α a un impact non négligeable sur la courbe de restitution du soluté car elle entraîne une plus longue queue de restitution.

3.5. NON LINEARITE ET DISPERSION

3.5.1. Dispersion et sorption non linéaire à l'équilibre

Nous étudions dans ce paragraphe le processus initiateur de la dispersion dans le cas d'une sorption non linéaire à l'équilibre. Dans un milieu où la dispersion locale est négligée, l'équation de transport se réarrange de la façon suivante :

$$\left(1 + n\gamma K_a C^{n-1}\right)\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -U\,\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \text{(II.80)}$$

Un soluté injecté sous forme de Dirac dans un milieu initialement non contaminé vérifiant l'équation de transport précédente se propage alors sous forme de Dirac : il n'y a pas d'étalement du panache.

Par contre, lorsque la dispersion locale n'est pas négligée, celle-ci provoque intrinsèquement une dispersion du panache créant des zones de concentrations différentes. Or du fait de la nonlinéarité de la partition, la sorption dépend de la concentration. Il en résulte que pour une sorption non linéaire à l'équilibre, la sorption est plus forte, le retard et la dispersion plus importants et le panache devient dissymétrique. A l'exception des tous premiers instants du trajet, ces phénomènes sont plus accentués lorsque la non linéarité augmente, i.e. lorsque le coefficient de Freundlich diminue (cf. paragraphes I.4.2.1.2 et I.4.3.3.1).

Nous en déduisons que la dispersion locale est le processus initiateur de la dispersion du panache (sans dispersion locale pas de dispersion du panache) mais qu'ensuite l'étalement du panache est influencé par la non linéarité.

3.5.2. Dispersion et sorption non linéaire cinétiquement contrôlée

Dans ce paragraphe nous étudions l'effet de la dispersion locale sur le comportement moyen d'un soluté soumis à une sorption cinétiquement contrôlée. Dans le cas où la sorption est linéaire, nous retrouvons les résultats de la littérature (cf. Fig. II.26): la dispersion locale n'a pas d'effet sur la position moyenne mais produit, par contre, un effet additif sur l'étalement du panache (Michalak et Kitanidis 2000). La dispersion hydrodynamique ajoute en effet un terme dans l'expression de la variance spatiale longitudinale. Ce terme est fonction du coefficient de dispersion locale D bien sûr mais dépend également de R et de la vitesse de réaction, α, mais ne dépend pas de la vitesse du fluide. Il est donc le résultat de l'interaction de la réaction cinétique et de la dispersion cinématique. En utilisant les variables dimensionnées, le coefficient de dispersion effectif asymptotique s'écrit alors :

$$D_{eff}(t \to \infty) = \frac{(1-R)U^2}{\alpha R^3} + \frac{D}{R} \qquad \text{(II.81)}$$

Lorsque la sorption cinétique est non linéaire, nous vérifions que la dispersion locale n'a aucun effet sur la position moyenne du panache (cf. Fig. II.27). Nous constatons d'autre part que la dispersion

locale ne semble pas non plus avoir d'effet sur l'étalement du panache à long terme. Comme dans le cas linéaire, nous pouvons supposer que la dispersion hydrodynamique ajoute un terme (terme additif) dans l'expression de la dispersion effective mais que l'effet de ce terme est masqué par la forte dispersion provoquée par la nonlinéarité. Nous pouvons donc négliger le terme supplémentaire dû à la dispersion locale. En milieu hétérogène, cela est encore plus justifié car il a été montré que la dispersion locale d'ordre de grandeur $O(10^{-2})$ est négligeable devant la dispersion provoquée par l'hétérogénéité du milieu (Dagan 1989). Nous la négligerons donc par la suite.

Dans le cas d'une sorption non linéaire cinétiquement contrôlée, nous montrons donc que non seulement la dispersion locale n'est pas nécessaire pour initier l'étalement du panache mais que son effet sur l'étalement du panache est négligeable.

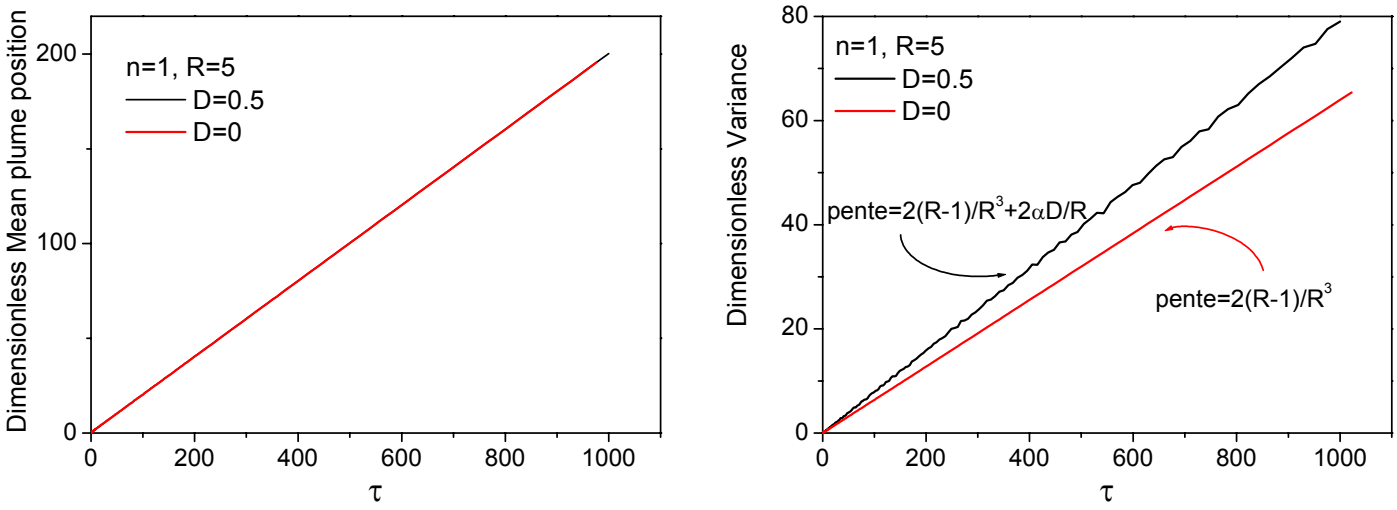


Fig. II.26 –Position moyenne du centre de masse et variance du panache pour une sorption cinétique linéaire – Comparaison du comportement dans un milieu où la dispersion locale est négligée et dans un milieu où elle ne l'est pas

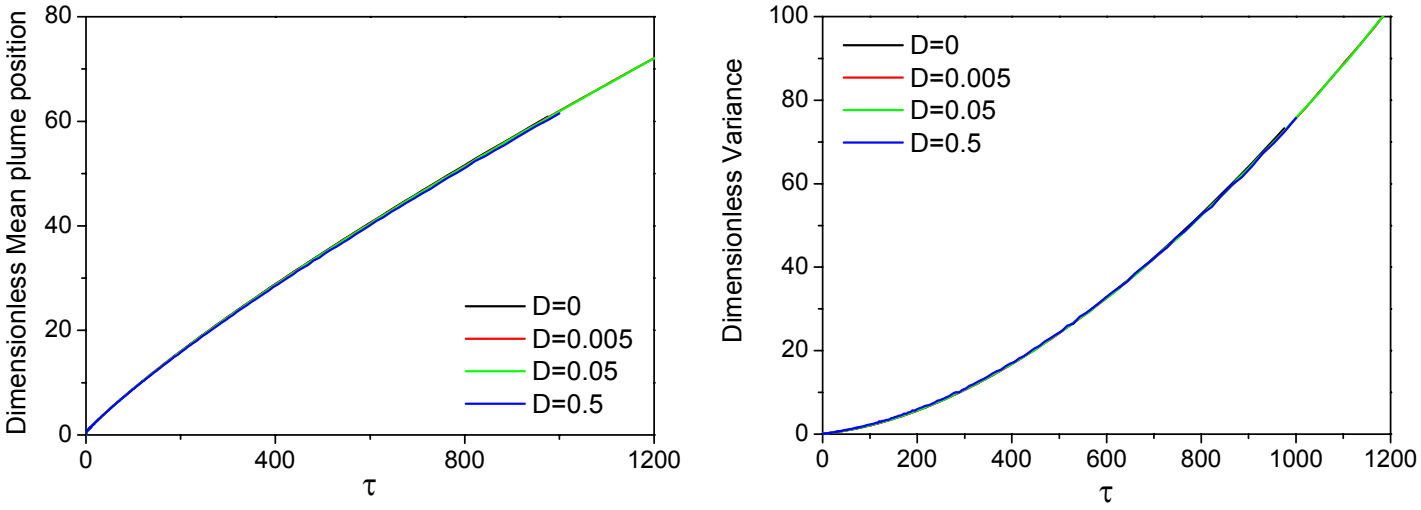


Fig. II.27 –Position moyenne du centre de masse et variance du panache pour une sorption cinétique linéaire – Comparaison du comportement dans un milieu où la dispersion locale est négligée et dans un milieu où elle ne l'est pas

D'après les résultats précédents, nous pouvons faire l'hypothèse qu'à partir du moment où un processus quelconque initie un étalement du panache, la non linéarité peut s'exprimer et provoque alors une dispersion supplémentaire du panache. Ainsi dans notre étude, le processus initiateur de la dispersion serait la cinétique qui créerait une dispersion supplémentaire du panache. La cinétique chimique retarde la sorption et entraîne ainsi la formation de zones aux concentrations différentes permettant l'expression de la nonlinéarité.

La cinétique, processus chimique, et la dispersion locale, processus physique, ont donc un effet similaire dans l'initiation de l'expression de la nonlinéarité. De plus, quel que soit le processus initiateur de la nonlinéarité, son effet est masqué à long terme par celui de la nonlinéarité.

3.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes placés dans un milieu physiquement homogène et avons étudié l'influence des valeurs des paramètres chimiques n, α et K_a, du rapport surface sur volume, des conditions initiales, de l'éventuelle variabilité spatiale des paramètres chimiques et de la dispersion locale sur le comportement d'un panache.

Nous avons montré que la non linéarité n'a aucun effet sur le panache s'il n'existe pas de processus, physique ou chimique, initiant une dispersion initiale du panache. Ce processus peut être la dispersion locale ou un contrôle cinétique de la réaction de sorption. Ainsi la non linéarité seule ne provoque pas de dispersion du panache. Par contre, associée à de la dispersion locale ou à une cinétique chimique, deux processus créant une dispersion initiale, la non linéarité peut "s'exprimer" et provoque une dispersion importante du panache, masquant asymptotiquement les effets des processus initiateurs de la dispersion.

C'est en effet la non linéarité qui contrôle le comportement asymptotique du panache. La longueur d'injection, la forme de l'injection, la nature de la phase originelle du soluté ou la présence d'une hétérogénéité chimique n'ont aucune incidence sur le comportement asymptotique. Celui-ci est déterminé uniquement par les deux paramètres de l'isotherme de Freundlich, -à savoir le coefficient de

Freundlich, *n*, et le coefficient de distribution moyen de la réaction-, la masse de soluté initialement présente dans le système et le rapport surface sur volume du milieu (cf. équations (II.70)).

Le comportement pré-asymptotique, lui, est marqué par la cinétique. La cinétique retarde la réaction chimique. Si le soluté est injecté en solution, la cinétique entraîne une séparation du panache en deux fractions : une fraction de soluté qui ne s'est pas encore adsorbé avançant avec le fluide et une fraction, retardée, correspondant au soluté qui s'est déjà adsorbé et désorbé au moins une fois. Lorsque le temps d'injection n'est pas trop long, ce fractionnement du panache peut entraîner l'apparition d'un double pic transitoire dans la distribution du panache en solution. Le double pic peut être caractérisé par des comportements singuliers des moments spatiaux du panache tels qu'une baisse temporaire de la vitesse moyenne du panache et du coefficient de dispersion effectifs du panache. Ces deux paramètres peuvent même prendre des valeurs négatives. Nous avons montré que les temps d'apparition et de disparition du double pic étaient dépendants de la vitesse de réaction, α, du coefficient de Freundlich, *n*, de la concentration initiale injectée, du coefficient de distribution de la réaction et du rapport surface sur volume du milieu. Les conditions initiales ont une influence sur le comportement asymptotique. Le double pic et les phénomènes associés peuvent être masqués si le temps d'injection est long. Ils ne se produisent pas du tout si le soluté se trouve initialement sur la phase solide.

4. TRANSPORT EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet d'une hétérogénéité physique sur le comportement du panache en solution. Le système physique étudié correspond à celui décrit dans le paragraphe II.2.1. Pour rappel, le système d'équations gouvernant le transport s'écrit :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + D(x)\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \gamma(x)\cdot\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = -U(x)\cdot\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \text{(II.)}$$

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \alpha(x)\cdot\left(K_a(x)\cdot C^n - S\right) \qquad \text{(II.27)}$$

Nous présentons successivement la méthode de génération d'un champ de vitesse hétérogène et les caractéristiques du champ de vitesse obtenu, les particularités du transport inerte dans ce champ de vitesse et les résultats obtenus pour le transport réactif.

4.1. CREATION D'UN CHAMP DE VITESSE TRIDIMENSIONNEL HETEROGENE

4.1.1. Le domaine physique

La simulation met en jeu un écoulement fluide et un transport chimique réactif dans un milieu poreux saturé hétérogène. Ce milieu est composé d'une phase liquide aqueuse et d'une phase minérale solide constituant la matrice. Pour le décrire, nous avons choisi d'utiliser une grille régulière tridimensionnelle, d'espacement entre deux nœuds égal à *d*. Ce domaine est aligné sur un repère orthogonal (*x*, *y*, *z*) (cf. Fig. II.28).

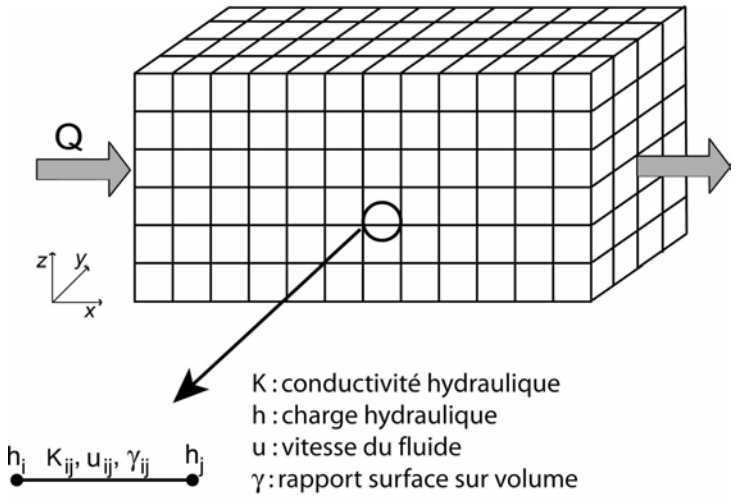


Fig. II.28 – Grille représentant le domaine idéalisé

4.1.2. Champ de perméabilité

4.1.2.1. Principe de la génération du champ de perméabilité

La description du champ de perméabilité se fait à l'aide :

- d'une distribution de probabilité représentant la fréquence des perméabilités dans le milieu ;
- d'une structure de corrélation, $C(r, \lambda)$ décrite par une longueur de corrélation λ si le milieu est isotrope ou plusieurs en cas d'anisotropie.

Nous avons vu précédemment que la loi lognormale est généralement utilisée pour décrire la distribution spatiale de la perméabilité car elle permet de décrire les variabilités observées sur le terrain (cf. paragraphe I.1.5.1.). Nous avons donc choisi de l'utiliser. Elle est décrite par une moyenne μ et une variance σ^2. Par ailleurs, nous avons utilisé la fonction de corrélation la plus communément utilisée, c'est à dire une fonction exponentielle négative, isotrope (cf. équation (I.12)). La génération du champ de perméabilité s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, nous générons un champ gaussien corrélé, g, par une méthode spectrale. La génération du champ de perméabilité distribué selon une loi lognormale s'effectue ensuite simplement à partir de g. Le champ de perméabilité s'écrit :

$$K = \exp(\mu + g\sigma) \tag{II.82}$$

4.1.2.2. Génération d'un champ gaussien corrélé par une méthode spectrale

La méthode de génération consiste à générer un champ gaussien non corrélé et à le filtrer (convoluer) par une fonction f telle que la convolution de f avec elle même soit égale à la fonction de covariance, C (i.e. $f*f=C$). En fait, ce filtrage est effectué dans le domaine fréquentiel et nous utilisons alors les transformées de Fourier (TF) et transformée de Fourier inverse (TFI).

Nous définissons la fonction F transformée de Fourier de f, telle que la convolution de F avec elle même est égale à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, C :

$$F^2 = \mathrm{TF}(C) \tag{II.83}$$

Nous définissons également G_d, champ gaussien décorrélé dans le domaine fréquentiel. Finalement la convolution de F et G_d transformée dans le domaine temporel nous donne un champ corrélé gaussien, g :

$$g = \mathrm{TFI}\left(F * G_d\right) \tag{II.84}$$

Nous pouvons ensuite vérifier que notre génération est correcte en calculant la covariance de la distribution. La figure II.29 montre la bonne correspondance entre la covariance obtenue pour une génération de 50 grilles $51 \times 51 \times 51$ nœuds et la covariance théorique associée, et ce, pour deux distances de corrélation différentes. La covariance calculée à partir du champ corrélé généré diverge de la théorie pour de grandes distances car le filtrage par transformée de Fourier effectue une convolution circulaire. En effet, tout se passe comme si la gauche de la grille touchait la droite de la grille. Nous avons simplement supprimé cet effet de bord en générant une grille plus grande et en en enlevant un bord.

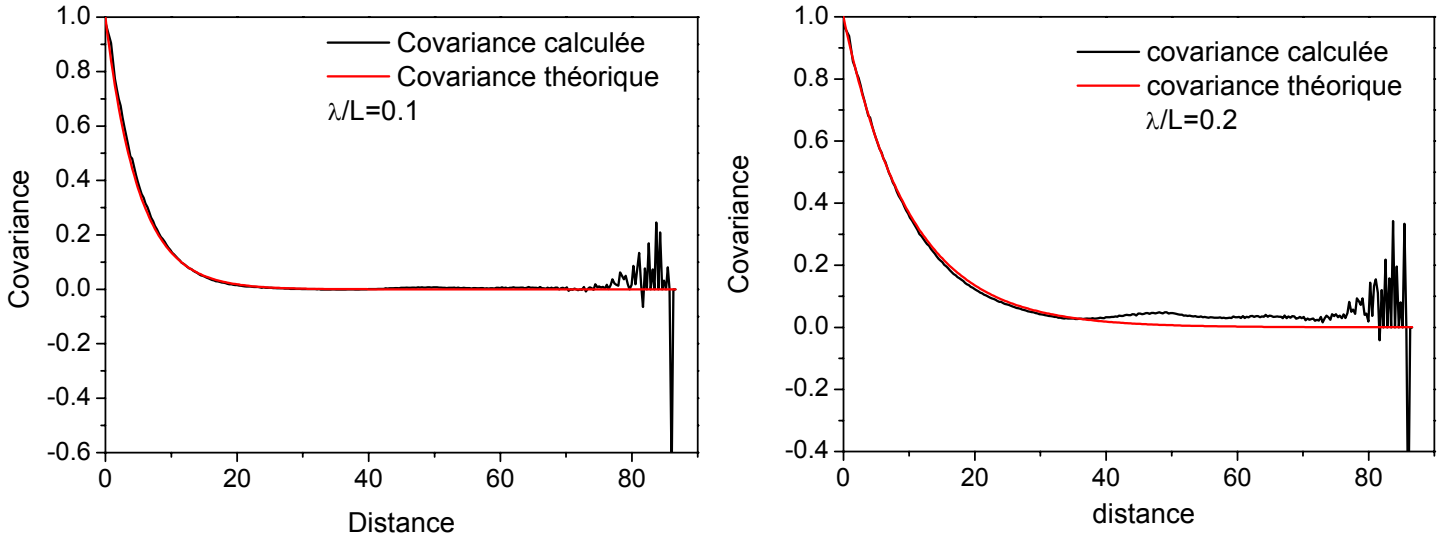


Fig. II.29 – Comparaison entre les covariances théoriques et les covariances calculées à partir des grilles crées numériquement (50 runs, grilles de 51^3 nœuds)

4.1.2.3. Statistiques du champ de perméabilité obtenu

A partir du champ gaussien corrélé *g*, nous générons la distribution des perméabilités comme indiqué par l'équation II.82. La figure II.30 montre la bonne correspondance entre la loi normale et la distribution du logarithme népérien des perméabilités d'une génération de 30 grilles de $50 \times 50 \times 50$ noeuds, pour $\mu = -6$, un rapport longueur de corrélation sur longueur de transport égal à 0,1 et pour deux variabilités différentes $\sigma = 1$ et $\sigma = 2$.

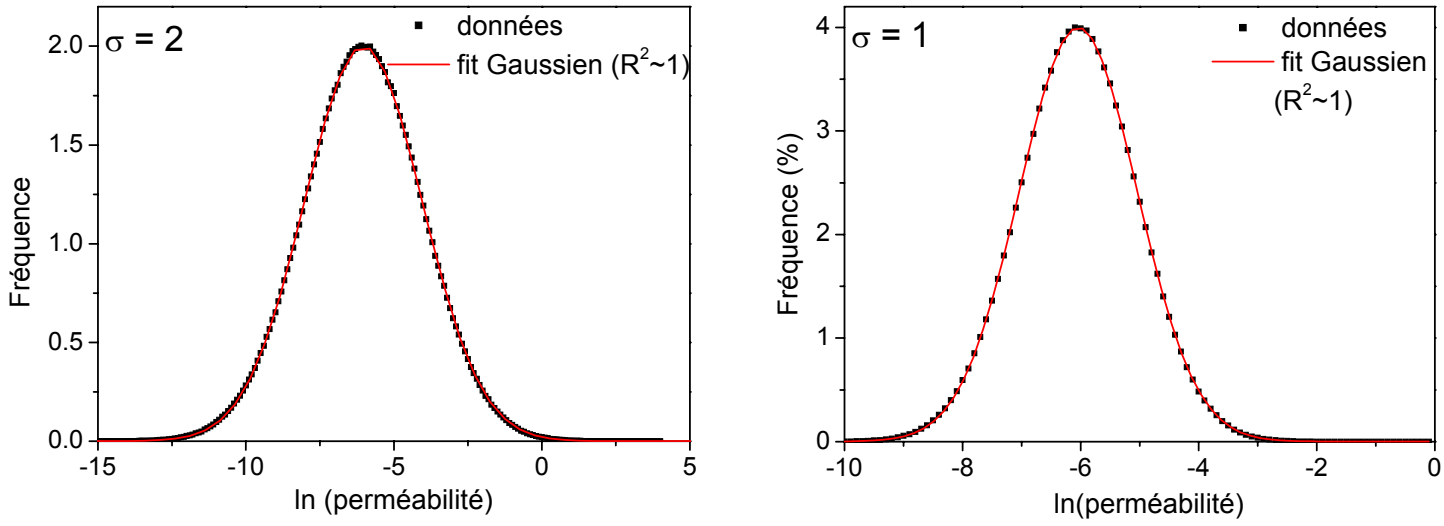


Fig. II.30 – Correspondance entre le logarithme népérien de la distribution des perméabilités des grilles numériquement crées et la loi normale théorique (30 runs, grille de 50^3 nœuds, μ=-6)

4.1.2.4. Exemples de champ de perméabilité

La figure II.31 présente des grilles de perméabilités corrélées obtenues par la méthode de génération décrite précédemment. Les paramètres décrivant l'hétérogénéité du milieu sont : $\mu = -6$; σ=1,4 et λ/L=0,05 ; 0,1 et 0,2.

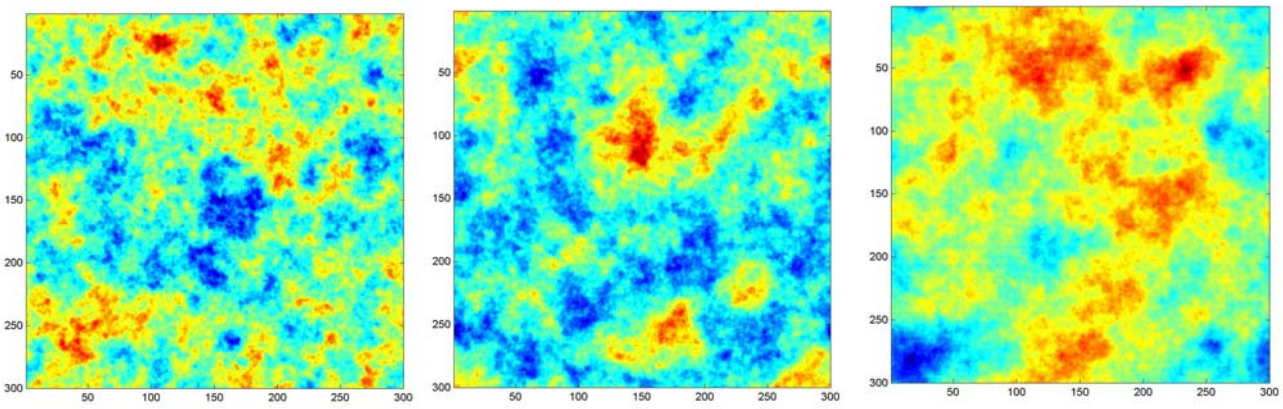


Fig. II.31 – Champs de perméabilité corrélés obtenus par la méthode de génération (300^2 nœuds, μ=-6 σ=1,4 et de gauche à droite λ/L=0,05 ; 0,1 et 0,2)

4.1.3. Champ de vitesse

4.1.3.1. Calcul du champ de vitesse

La vitesse d'écoulement du fluide satisfait l'équation de continuité (cf. équation (I.7)) et est reliée à la perméabilité, au gradient de pression et à la porosité via la loi de Darcy (cf. équation (I.4)).

Comme l'écoulement de l'eau dans les aquifères est généralement stationnaire, ou du moins varie très doucement, nous nous plaçons dans des conditions stationnaires. Le flux d'eau est induit par des conditions aux limites stationnaires qui imposent un gradient hydraulique moyen constant. Dans notre problème, des valeurs constantes de h sont donc maintenues sur les deux faces opposées du domaine orthogonales à l'axe x et des conditions de flux nul sont imposées sur les autres faces. Ainsi la vitesse moyenne du fluide, U est supposée constante et parallèle à l'axe x. Etant donnée une distribution de perméabilité, les charges hydrauliques satisfont donc l'équation suivante :

$$div(K.\overrightarrow{\text{grad}}\, h) = 0 \tag{II.85}$$

La distribution des perméabilités étant attribuée aux nœuds, nous définissons une perméabilité équivalente entre deux nœuds par la perméabilité moyenne géométrique :

$$K_{ij} = \sqrt{K_i K_j} \tag{II.86}$$

A chaque nœud j, l'équation (II.85) se traduit donc par :

$$\sum_{i=1}^{Np,j} K_{ij} \cdot \frac{h_i - h_j}{d_{ij}} = 0 \tag{II.87}$$

où $N_{p,j}$ représente le nombre de nœuds voisins ($N_{p,j} \leq 6$).

Les équations sont simplement discrétisées sur le réseau par une méthode de différences finies classique. Le problème d'écoulement revient alors à résoudre un système matriciel linéaire de forme $A.\vec{h} = \vec{b}$, dans lequel $\vec{h}$ est le vecteur des inconnues, i.e. les charges hydrauliques à chaque nœud. Il

s'agit donc d'effectuer une inversion de matrice. Le système est résolu numériquement par une décomposition LU (ou décomposition triangulaire) (Saad 1996). Nous vérifions a posteriori que la somme des flux entrants à chaque nœud est égale à la somme des flux sortants.

4.1.3.2. Distribution du champ de vitesse

Nous avons étudié le champ de vitesse obtenu par le calcul précédent. La figure II.32 montre la distribution du champ de vitesses obtenue pour une unique réalisation de grilles de différentes hétérogénéités. Ces grilles ont une taille de 51^3 nœuds et sont caractérisées par un rapport longueur de corrélation sur longueur de transport égal à 0,1, une distribution lognormale des perméabilités définie par μ=-6 et des écart-types compris entre 0,4 et 3. Les valeurs des vitesses ont été représentées sur une échelle logarithmique. Nous constatons que :

(1) l'étalement du champ de vitesse augmente avec l'hétérogénéité du champ de perméabilité, autrement dit la variance du champ de vitesse augmente avec la variance du champ de perméabilité ; ce qui est cohérent.

(2) pour de faibles hétérogénéités la distribution du champ de vitesses est bimodale et elle devient unimodale quand l'hétérogénéité augmente.

Comme nous avons imposé un gradient de charges hydrauliques selon l'axe *x*, les vitesses sont a priori plus fortes dans cette direction que dans les deux autres. Aux faibles hétérogénéités, les deux pics représenteraient donc respectivement le pic de la distribution des vitesses selon les axes *y* et *z* et le pic de la distribution des vitesses selon l'axe *x*.

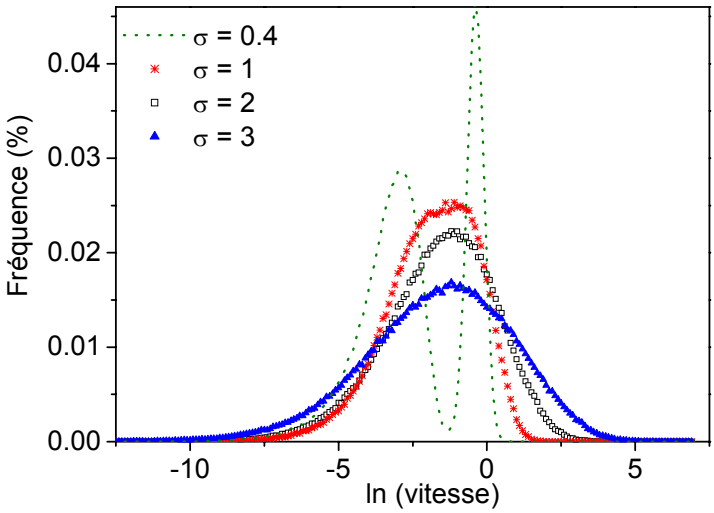


Fig. II.32 - Distribution du champ de vitesse pour une réalisation de grille (51^3 nœuds, μ=-6, L/λ=0,1)

La figure II.33 représente la décomposition de la distribution des vitesses en la distribution des composantes des vitesses selon l'axe *x* et la distribution des composantes selon les axes *y* et *z*. Nous constatons effectivement que les vitesses selon l'axe *x* sont plus fortes que dans les autres directions. Pour de grandes hétérogénéités, les deux distributions se recouvrent et leur somme est alors une courbe unimodale. Par contre, lorsque l'hétérogénéité est faible, les pics sont éloignés, les deux courbes sont bien distinctes et leur somme constitue alors une distribution bimodale telle que celle observée sur la figure II.32.

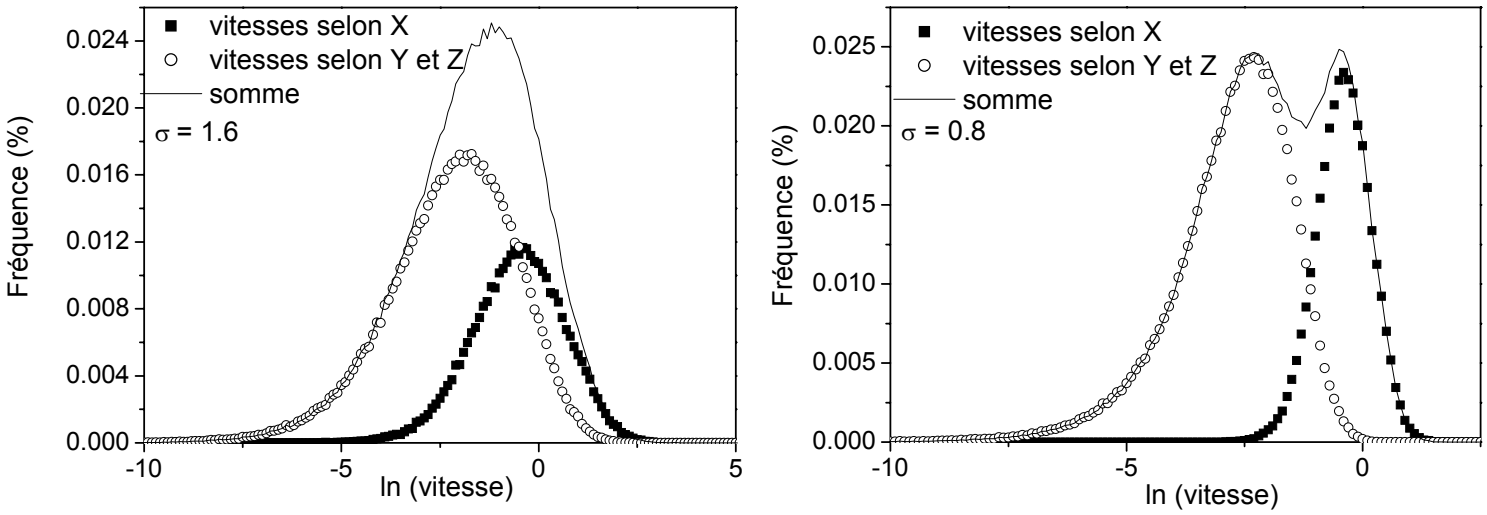


Fig. II.33 – Séparation du champ de vitesse selon l'axe x et selon les axes y et z pour une réalisation de grille (51^3 nœuds, μ=-6, L/λ=0,1) pour deux variabilités différentes du champ de perméabilité

La figure II.34 représente la distribution des composantes du champ de vitesses selon les axes *y* et *z* en fonction de l'hétérogénéité du milieu. Les courbes obtenues ne sont pas symétriques et il semble que la queue de distribution soit une loi puissance. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons représenté le même graphe en utilisant une échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées. La figure II.35 montre que la queue de distribution des faibles vitesses est effectivement une loi puissance.

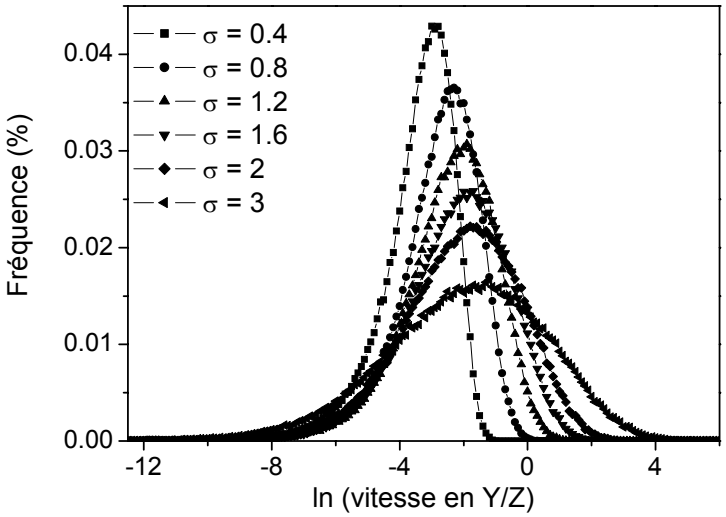


Fig.II.34 - Distribution du champ de vitesse selon les axes y et z pour une réalisation de grille (51^3 nœuds, μ=-6, L/λ=0,1) pour différentes variabilités du champ de perméabilité

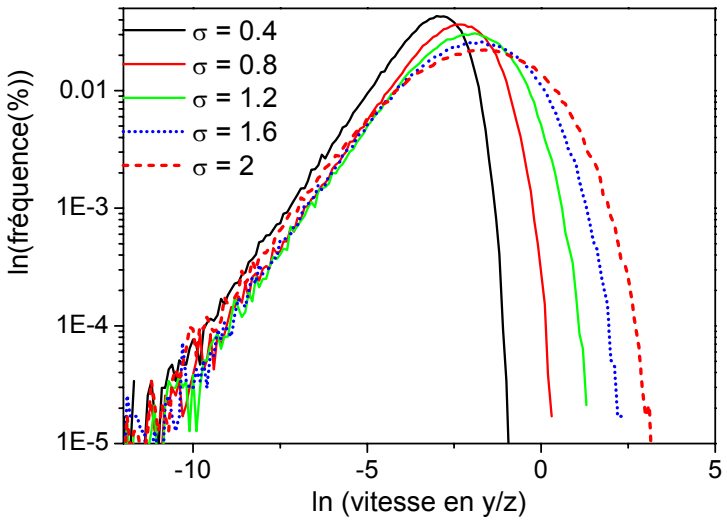


Fig.II.35 – Même graphe que celui de la figure II.34 – Axe des ordonnées en échelle logarithmique

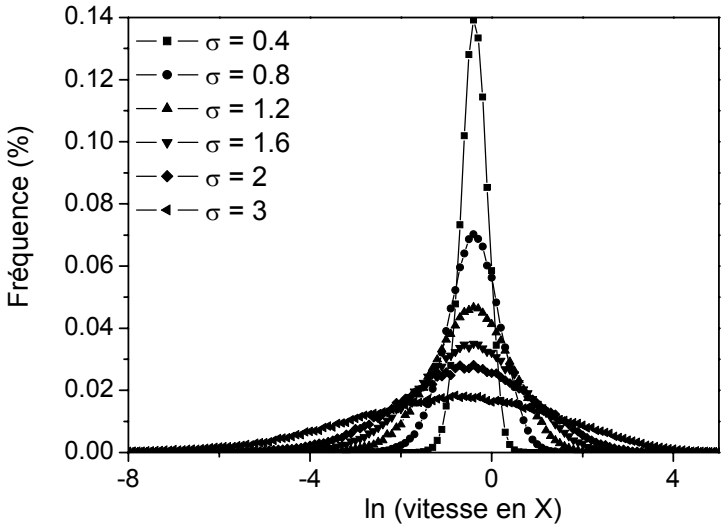


Fig. II.36 - Distribution du champ de vitesse selon l'axe x pour une réalisation de grille (51^3 nœuds, μ=-6, L/λ=0,1) pour différentes variabilités du champ de perméabilité

La figure II.36 représente la distribution du champ de vitesses selon l'axe *x* en fonction de l'hétérogénéité du milieu. Les distributions de vitesses selon l'axe *x* ont une forme gaussienne. Le fit de ces courbes par une loi normale donne en effet des coefficients de corrélation proches de 1. La distribution des composantes des vitesses selon l'axe *x* est donc proche d'une loi lognormale.

Nous avons calculé les premiers moments de la distribution du logarithme des vitesses selon l'axe *x* pour différentes grilles. La figure II.37 présente la moyenne de la distribution du logarithme des vitesses selon l'axe *x* en fonction de la variance décrivant le champ de perméabilité. Nous avons représenté les résultats obtenus pour des valeurs différentes de μ et/ou de $\left(\overrightarrow{\text{grad}}\, h/\phi\right)$. Nous constatons que la moyenne de la distribution du logarithme des vitesses selon l'axe *x* dépend linéairement de σ^2 et

que la pente de la droite de corrélation ne dépend ni de μ, ni de la porosité, ni des conditions aux limites. L'ordonnée à l'origine est égale au logarithme de la vitesse moyenne en milieu homogène, c'est à dire à la somme de μ et d'une constante égale à $\ln\left(\overrightarrow{\text{grad}}\, h/\phi\right)$.

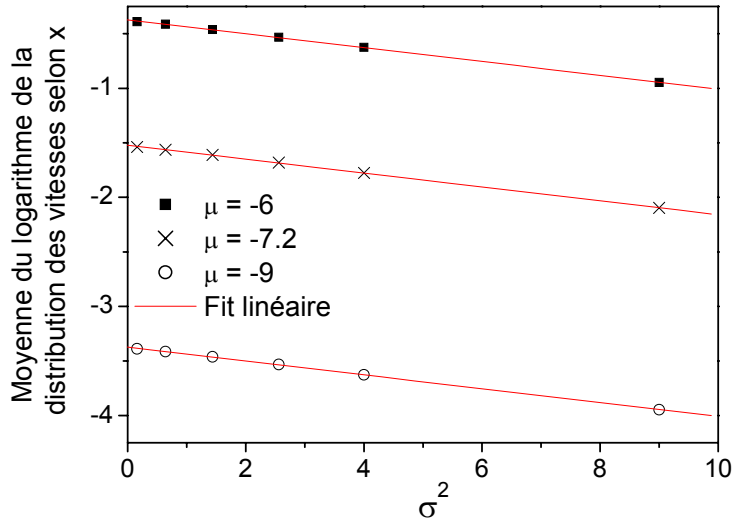


Fig. II.37 –Moyenne du logarithme des vitesses selon l'axe x en fonction de la variabilité du champ de perméabilité (grilles de 51^3 nœuds, L/λ=0,1)

La figure II.38 présente la variance de la distribution du logarithme des vitesses selon l'axe *x* en fonction de la variance décrivant le champ de perméabilité. Nous obtenons les mêmes résultats quelle que soit la valeur de μ et de $\left(\overrightarrow{\text{grad}}\, h/\phi\right)$. La variance de la distribution du logarithme des vitesses selon l'axe *x* est proportionnelle à la variance caractéristique de l'hétérogénéité du milieu

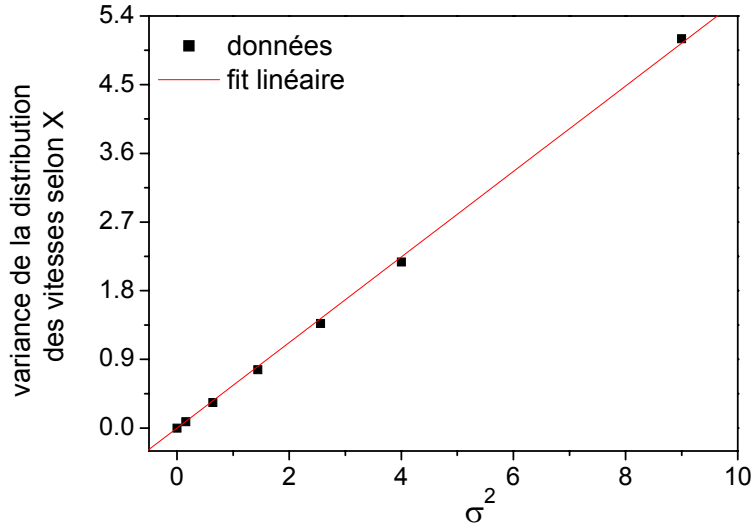


Fig. II.38 –Variance du logarithme des vitesses selon l'axe x en fonction de la variabilité du champ de perméabilité (grilles de 51^3 nœuds, L/λ=0,1)

4.1.4. Calcul de perméabilités effectives par le flux sortant de la grille

Le calcul de la perméabilité effective de la grille, c'est à dire la perméabilité équivalente du milieu poreux hétérogène décrit par le champ de perméabilité aléatoire précédent, peut être effectué à partir du calcul du flux sortant de la grille. En effet, le champ de vitesse calculé précédemment permet aisément d'obtenir le flux macroscopique Q sortant de la grille. En appliquant la loi de Darcy à l'échelle de la grille on peut en déduire la perméabilité équivalente de la grille par la relation :

$$K_{eff} = \frac{Q}{A.\Delta h / L_x} \tag{II.88}$$

avec A section (y, z) de la grille, L_x longueur sur l'axe x de la grille et Δh variation de la charge hydraulique entre les deux sections limites (y, z) de la grille.

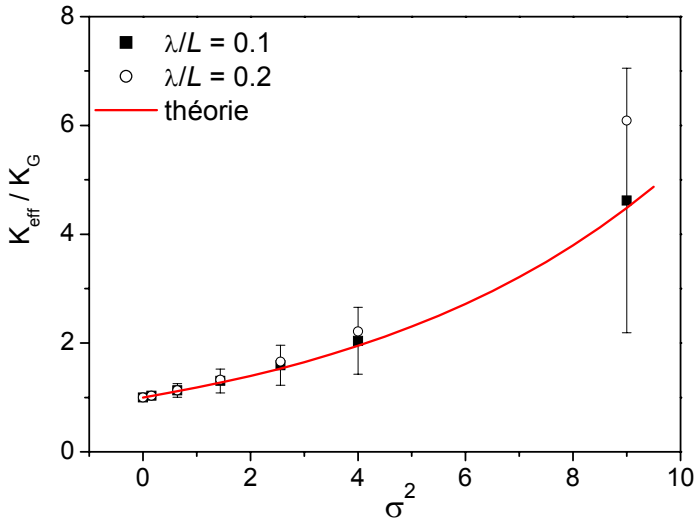


Fig. II.39–Perméabilité effective en fonction de la variance de la conductivité hydraulique (grilles de 51^3 nœuds, $L/\lambda=0,1$). Les barres d'erreur représentent l'étalement statistique des données pour 30 réalisations dans le cas où λ/L_x=0,1.

La figure II.39 présente le rapport de la perméabilité effective sur la moyenne géométrique en fonction de la variance. Les résultats obtenus numériquement sont comparés aux résultats théoriques prédits par l'équation (I.15) (cf. paragraphe I.1.6.2).

La taille des grilles simulées est $51\times51\times51$ nœuds avec un champ de perméabilité décrit par $\mu = -6$, un rapport longueur de corrélation sur longueur de transport (i.e. λ/L_x) égal à 0,1 ou 0,2 et pour une variabilité de l'hétérogénéité allant de σ=0 à σ=3. Chaque point correspond à la valeur moyenne de la perméabilité effective calculée par l'équation (II.88) pour 30 réalisations d'une grille. La répartition statistique des résultats obtenus sur les 30 réalisations est indiquée par la barre verticale dans le cas où λ/L_x est égal à 0,1. Les résultats montrent que pour des écarts-types inférieurs à 2 la perméabilité effective ne dépend pas de la longueur de corrélation. Cela est en accord avec les résultats théoriques. Par ailleurs, nos résultats montrent une bonne consistance avec la théorie pour la petite longueur de corrélation. Pour la plus grande longueur de corrélation, nos résultats divergent des résultats théoriques pour une forte hétérogénéité.

4.1.5. Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons présenté la méthode développée pour générer un champ de vitesse tridimensionnel hétérogène correspondant à une distribution spatiale de la perméabilité selon une loi lognormale et une corrélation exponentielle négative isotrope. Le domaine physique est une grille tridimensionnelle. La corrélation spatiale est générée par une méthode spectrale. Nous vérifions que le champ de perméabilité obtenu s'ajuste à la fois à une covariance théorique de la distribution spatiale ainsi qu'à une loi lognormale. Le champ de vitesse est calculé numériquement : la grille est discrétisée par une méthode de différences finies et le système matriciel est résolu par une décomposition LU (ou décomposition triangulaire). Le champ de vitesse obtenu peut être divisé en deux fractions : les vitesses selon l'axe x suivent une distribution lognormale alors que les vitesses selon les axes y et z ont une queue de distribution en loi puissance. La perméabilité effective du domaine calculée à partir du flux sortant de la grille est cohérente avec la perméabilité effective théorique.

4.2. LE TRANSPORT INERTE

Considérons une grille telle que celle décrite précédemment. La résolution du système d'équations régissant la valeur de la charge hydraulique à chaque nœud a permis de définir un champ de vitesse. Les vitesses sont ainsi définies entre deux nœuds. Le transport de soluté inerte à travers le domaine est simulé par du suivi de particule (particle tracking). Les particules sont introduites avec le fluide sur la face de plus forte charge. Le nombre de particules introduit sur chaque nœud d'entrée est proportionnel au flux à travers ce nœud. Chaque particule est ensuite suivie dans le domaine. Nous présentons dans cette partie les méthodes de simulation de déplacement des particules et discutons les résultats obtenus.

4.2.1. Simulation de l'advection

4.2.1.1. Advection par interpolation des vitesses

Une méthode de déplacement par advection des particules dans la grille consiste à calculer la vitesse des particules à leur position et de les déplacer d'une petite distance correspondant à cette vitesse multipliée par le pas de temps. Ainsi les positions successives occupées par une particule sont calculées pour des pas de temps fixés. Le pas de temps est choisi suffisamment petit pour donner de bons résultats. Dans la plupart des cas, il est fixé de manière à ce que la distance parcourue par la particule dans la maille représente environ un dixième de la taille de cette maille (Moreno et Tsang 1994). La vitesse à un point donné de l'espace est calculée par une technique d'interpolation linéaire des vecteurs vitesses reliant le nœud de la maille dans laquelle la particule se trouve, aux nœuds voisins. La technique est ici présentée dans un milieu bidimensionnel mais peut aisément être implémentée en trois dimensions.

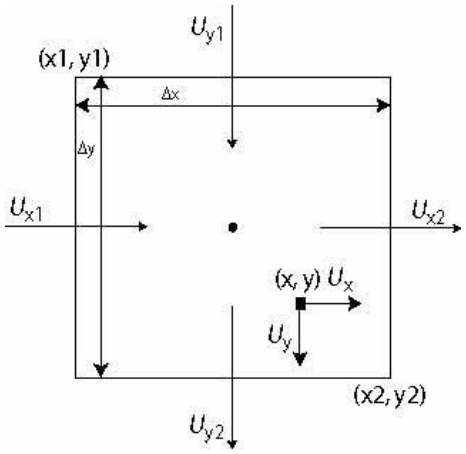


Fig. II.40 – Principe de l'interpolation de vitesse pour l'advection par particle-tracking

Sur la figure II.40, la vitesse de la particule située au point (x, y) de l'espace dans la maille (x1, y1 ; x1, y2 ; x2, y1 ; x2, y2) se calcule de la façon suivante :

$$U_x = \frac{(x2 - x)}{\Delta x} U_{x1} + \frac{(x - x1)}{\Delta x} U_{x2}$$
$$U_y = \frac{(y2 - y)}{\Delta y} U_{y1} + \frac{(y - y1)}{\Delta y} U_{y2} \qquad \text{(II.89)}$$

Cette technique présente l'inconvénient de nécessiter un pas de temps fixe.

4.2.1.2. Advection de nœud en nœud

Nous avons choisi d'utiliser une méthode beaucoup plus simple pour simuler l'advection de particules inertes dans la grille. Les particules se déplacent simplement de nœud en nœud et à chaque nœud, la probabilité d'aller dans une direction donnée est proportionnelle au flux d'eau dans cette direction. L'intérêt de cette méthode est que nous ne sommes pas obligés de travailler avec un pas de temps fixe.

Les résultats présentés ont été obtenus pour des grilles de $51 \times 51 \times 51$ nœuds avec un champ de perméabilité décrit par μ=-6, un rapport longueur de corrélation sur longueur de transport (i.e. λ/L_x) égal à 0,1 et pour une variabilité de l'hétérogénéité allant de σ=0 à σ=2. Les particules sont introduites sur tous les nœuds de la face d'entrée proportionnellement au flux s'écoulant par le noeud. Pour chaque réalisation, 500 000 particules sont injectées dans le milieu. Pour chaque type de grille, les résultats sont moyennés sur 40 réalisations. La figure II.41 présente le temps d'arrivée moyen des particules inertes à une distance donnée du point d'injection pour différentes hétérogénéités du milieu. Nous vérifions que dans tous les cas, le temps d'arrivée moyen à une abscisse donnée dépend linéairement de l'abscisse. La pente de la droite est inversement proportionnelle à la vitesse moyenne du fluide. Nous pouvons noter que cette pente diminue lorsque l'hétérogénéité du milieu augmente.

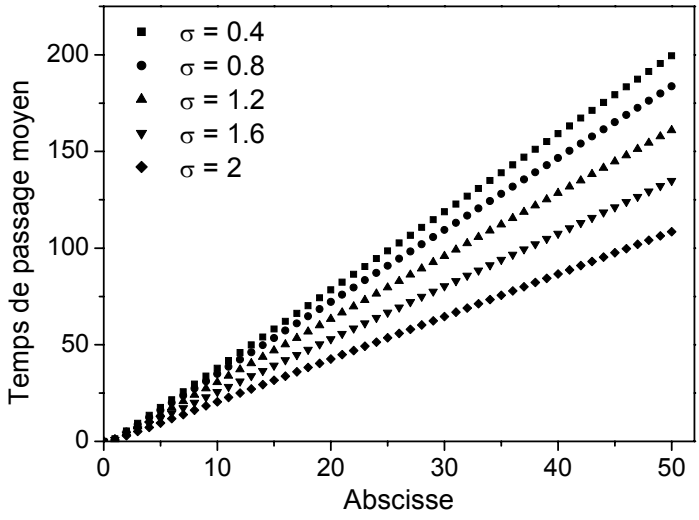


Fig. II.41 – Premier moment temporel pour du transport inerte – Effet de la variabilité du champ de perméabilité (30 réalisations ; 500 000 particules lancées à chaque réalisation ; grilles de 51^3 nœuds ; μ=-6 ; λ/L_x=0,1)

Sur le graphe II.42 nous avons reporté la vitesse moyenne des éléments inertes calculée à partir de la pente des droites précédentes en fonction de la valeur de σ^2. Nous y avons ajouté la vitesse moyenne théorique, calculée à partir de la perméabilité effective théorique donnée par l'équation I.15 :

$$< V >= \frac{K_{eff}}{\phi} \frac{\Delta h}{L_x} \tag{II.90}$$

Nous constatons que si les vitesses moyennes obtenues numériquement dépendent effectivement (quasi) linéairement de σ^2, en accord avec la théorie, cette dépendance diverge des résultats théoriques. Les vitesses obtenues numériquement sont largement inférieures aux vitesses théoriques attendues et n'ont pas la même pente. La vitesse moyenne du fluide dans la grille est donc largement sous-estimée. De plus, il n'y a pas de convergence des deux courbes en zéro! Les résultats que nous obtenons ne sont donc pas entièrement satisfaisants.

Dans un champ de vitesse similaire au notre, en utilisant du suivi de particules effectué en temps fixe avec une interpolation tridimensionnelle des vitesses, Moreno et Tsang (1994) ont trouvé des vitesses moyennes de particules conformes à la théorie pour de faibles hétérogénéités (σ<2) et supérieures à la théorie pour de plus grandes hétérogénéités.

La méthode choisie pour effectuer le déplacement des particules doit donc être discutée. Dans notre modèle, la direction du gradient hydraulique moyen est également une direction de déplacement des particules. Comme nous l'avons vu, les vitesses selon les axes *y* et *z* sont inférieures aux vitesses selon l'axe *x*. Ainsi, à chaque fois qu'une particule s'engage dans un lien de l'axe *y* (ou de l'axe *z*) son temps de traversée augmente énormément. Ceci explique les résultats obtenus. Nous pouvons faire un calcul simple pour montrer que le temps moyen de traversée de la grille d'une particule ainsi simulé est effectivement supérieur au temps théorique (cf. Annexe 1.4.).

Sugita et al. (1995a) ont utilisé une méthode de déplacement des particules similaire à la notre dans un réseau de tubes bidimensionnel. Ils ont en effet modifié un modèle de réseau discret de fractures pour représenter un milieu poreux : dans leur modèle, un pore est alors schématisé par un tube cylindrique dont l'ouverture est la réalisation d'une variable aléatoire, la perméabilité dans chaque cylindre étant une fonction de l'ouverture. Ils ont choisi d'orienter les pores de ±45° par rapport à la direction du gradient hydraulique moyen, justifiant ce choix par une meilleure adéquation du comportement obtenu avec les résultats théoriques. Nous pouvons donc supposer que nos résultats seraient meilleurs si nous utilisions une grille orientée de 45° par rapport à la direction du gradient

hydraulique moyen. Faute de temps, nous n'avons pas testé cette hypothèse. La question est alors de savoir si nous pouvons utiliser ce modèle pour le transport réactif. Dans ce cas, nous normalisons les résultats obtenus par le comportement inerte. Nous montrons que les résultats obtenus vérifient alors les résultats analytiques. Nous en déduisons que nous pouvons utiliser ce modèle pour le transport réactif.

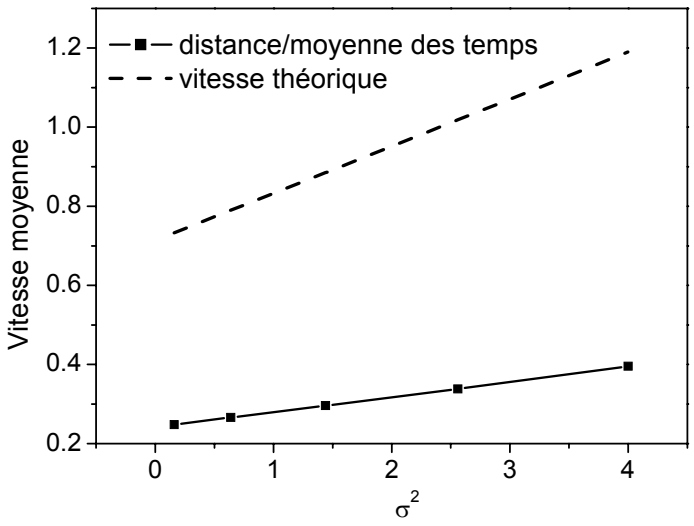


Fig. II.42 – Vitesse moyenne d'un panache inerte en fonction de la variabilité du champ de perméabilité (40 réalisations ; 5.10^5 particules lancées à chaque réalisation ; grilles de 51^3 nœuds ; μ=-6 ; λ/L_x=0,1)

4.2.2. Dispersion du panache due à l'hétérogénéité du milieu

Nous avons également considéré le comportement dans le temps d'un panache inerte. La figure II.43 montre l'évolution spatiale dans le temps d'un panache inerte dans une grille bidimensionnelle hétérogène. Nous y voyons l'étalement progressif du panache dans le temps et la constitution d'une queue de distribution.

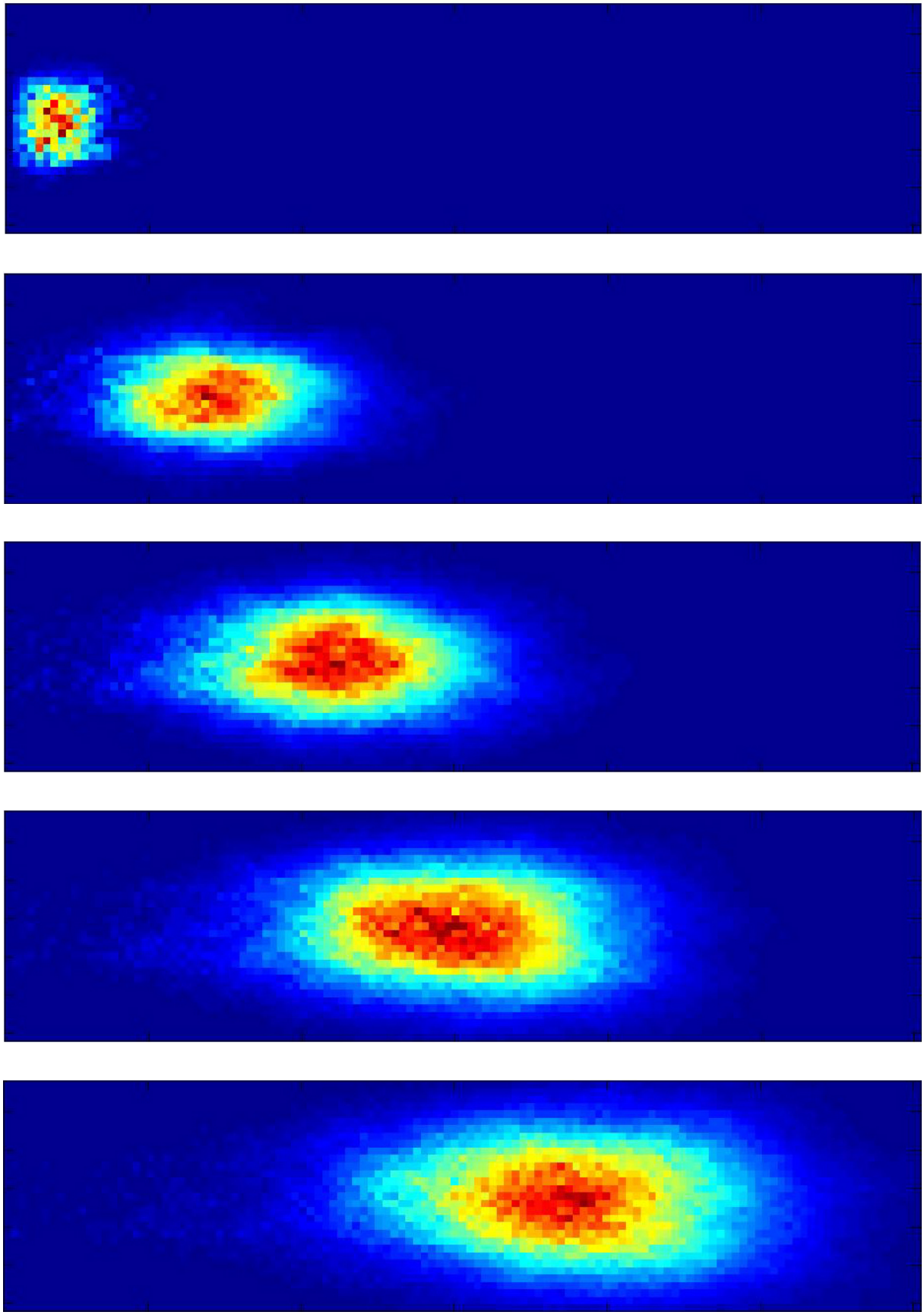


Fig. II.43 – Simulation numérique de la migration d'un panache inerte dans un milieu hétérogène (μ=-4,8 , σ^2=1, λ/L_x=0,1)

4.2.3. Simulation de la dispersion locale

Nous présentons deux méthodes utilisées pour prendre en compte la dispersion locale dans le transport inerte de particules.

4.2.3.1. Approche random-walk : Travail dans le domaine de l'espace

L'approche random-walk (marche au hasard) (Ahlstrom et al. 1977, Prickett et al. 1981) représente la nature fickienne de la dispersion en utilisant l'équation de Fokker-Planck (Kinzelbach 1988). Dans cette méthode, la dispersion est considérée comme un processus stochastique caractérisé par le déplacement d'un grand nombre de particules. Ces déplacements obéissent à un processus Markovien dans lequel deux sauts successifs sont indépendants. Le déplacement d'une particule s'écrit :

$$\vec{X}(t+\Delta t) = \vec{X}(t) + \vec{A}\,\vec{X}(t).\Delta t + \overline{\overline{B}}\vec{X}(t).\vec{Z}\sqrt{\Delta t} \tag{II.91}$$

où $\vec{A}$ est un vecteur représentant les forces déterministes d'entraînement de la particule, $\overline{\overline{B}}$ est une matrice d'ordre 2 déterministe "ajustant les forces aléatoires avec $\vec{A}$" et $\vec{Z}$ est un vecteur de trois nombres aléatoires indépendants tirés d'une distribution normale de moyenne zéro et de variance 1. Ainsi les déplacements des différentes particules sont statistiquement indépendants. Si un grand nombre de particules se déplacent simultanément dans le domaine, alors leur fonction densité de probabilité *f* doit satisfaire l'équation de Fokker-Plank :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} \circ (\vec{A} f) - \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 (\overline{\overline{B}} \cdot \overline{\overline{B}}^T f) = 0 \tag{II.92}$$

Par analogie entre l'équation d'advection-dispersion régissant le transport de soluté et l'équation de Fokker-Plank, les paramètres statistiques $\vec{A}$ et $\overline{\overline{B}}$ définissant le déplacement stochastique des particules en milieu hétérogène s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \vec{U} + \vec{\nabla}\overline{\overline{D}} + \frac{1}{\phi} D \cdot \vec{\nabla}\phi \\ \overline{\overline{B}} \cdot \overline{\overline{B}}^T &= 2\overline{\overline{D}} \end{aligned} \tag{II.93}$$

où $\vec{U}$ est le vecteur vitesse du fluide et $\overline{\overline{D}}$ le tenseur de dispersion.

Ainsi pour un milieu monodimensionnel homogène, dans lequel la vitesse du fluide, *U* et le coefficient de dispersion *D* sont constants, le déplacement d'une particule pendant un pas de temps Δt s'écrit :

$$x(t+\Delta t) = x(t) + U.\Delta t + Z\sqrt{2D\,\Delta t} \tag{II.94}$$

où *Z* est un nombre aléatoire tiré d'une distribution normale de moyenne 0 et de variance 1.

4.2.3.2. Time domain random walk

Dans notre étude, le transport inerte est simplement effectué par du "random walk particle tracking" dans le domaine des temps. Nous nous sommes inspirés de la méthode TDRW (time domain random walk) initialement développée par Banton et al. (1997) pour le transport inerte en milieu monodimensionnel. Le transport dans une maille est équivalent à un transport monodimensionnel dans un milieu homogène. Nous considérons des particules transportées par advection-dispersion. La distribution des temps de résidence des particules dans une maille est définie par la moyenne Δt_m et la variance $\sigma^2_{\Delta t}$ suivantes :

$$\Delta t_m = \frac{d}{u}$$
$$\sigma^2_{\Delta t} = \frac{2D\,d}{u^3} \qquad \text{(II.95)}$$

De plus, nous pouvons faire l'hypothèse que cette distribution suit une loi lognormale. La justification repose sur la comparaison des coefficients d'asymétrie d'une distribution théorique des temps de résidence et d'une distribution lognormale. Pour des nombres de Peclet (définis par ux/D) supérieurs à 10, comme c'est généralement le cas dans les milieux souterrains naturels, les valeurs du coefficient d'asymétrie sont quasiment identiques. $\ln(\Delta t)$ suit donc une loi normale de moyenne μ et d'écart-type $\sigma_{\ln(\Delta t)}$ tels que :

$$\mu = \ln\left(\frac{t_m}{\sqrt{1+\sigma^2_{\Delta t}/\Delta t_m^2}}\right)$$
$$\sigma_{\ln(\Delta t)} = \sqrt{\ln\left(1+\sigma^2_{\Delta t}/t_m^2\right)} \qquad \text{(II.96)}$$

Le temps de traversée d'une maille par une particule est donc tiré aléatoirement dans cette distribution lognormale.

4.2.4. Bilan

Nous simulons le transport inerte de soluté par du suivi de particules dans la grille. Nous nous plaçons dans le domaine des temps : chaque particule évolue de nœud en nœud et à un nœud donné la probabilité qu'elle aille dans une direction donnée est proportionnelle au flux dans cette direction. La modélisation du transport inerte à travers la grille n'a pas donné des résultats entièrement satisfaisants. La vitesse moyenne des particules dans la grille est très inférieure à la vitesse moyenne du fluide théorique. Ce résultat provient probablement du fait que la direction du gradient hydraulique moyen correspond également à une direction de déplacement des particules. Nous avons émis l'hypothèse que nos résultats seraient meilleurs si les mailles de la grille étaient orientés de 45° par rapport à cette direction.

4.3. LE TRANSPORT REACTIF

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement d'un panache de soluté soumis à un processus d'adsorption cinétique non linéaire de type Freundlich, injecté sous forme de pulse dans un milieu physiquement hétérogène. Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus, nous rappelons le comportement d'un panache dans les deux cas limites $\alpha \rightarrow \infty$ et n=1.

4.3.1. Sorption non linéaire à l'équilibre dans un milieu hétérogène – Synthèse bibliographique

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au comportement d'un panache soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre ($\alpha \rightarrow \infty$) dans un milieu hétérogène.

Pour un très faible taux de dispersivité locale (D~0), l'étalement du front reflètera uniquement l'hétérogénéité du milieu (Bosma et al. 1996) ce qui montre encore une fois que la dispersivité locale est nécessaire à l'expression de la nonlinéarité dans le cas où la réaction se fait à l'équilibre.

Par rapport à un milieu homogène, l'hétérogénéité du champ de vitesse ralentit très légèrement la vitesse d'un soluté soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre (Tompson 1993, Srivastava et Brusseau 1996, Abulaban et Nieber 2000). Ceci est simplement dû au fait que l'hétérogénéité du milieu entraîne une dilution supplémentaire du panache et crée donc plus de zones faiblement concentrées. Or, dans le cas d'une sorption non linéaire, le retard augmente lorsque les concentrations diminuent (cf. paragraphe I.4.3.3.1). Cette décélération dans le déplacement est renforcée lorsque la longueur de corrélation de l'hétérogénéité augmente (Abulaban et Nieber 2000).

Dans un milieu hétérogène, l'effet de la nonlinéarité domine sur l'effet de l'hétérogénéité du champ de vitesse. Lorsque la sorption est linéaire, la dispersion du panache augmente fortement lorsque l'hétérogénéité du milieu augmente alors que l'hétérogénéité a un effet négligeable sur l'étalement du panache lorsque la sorption est nonlinéaire (Tompson 1993, Bosma et al. 1996, Srivastava et Brusseau 1996, Abulaban et Nieber 2000). L'hétérogénéité physique n'a donc que très peu d'influence sur la variance longitudinale du soluté et d'autant moins que la non linéarité est forte. Par contre, l'hétérogénéité physique a un impact sur le coefficient d'asymétrie. Mais c'est aussi le moment spatial le plus sensible aux irrégularités dans la forme du panache.

Sur les courbes de restitution, lorsque le champ de vitesse est hétérogène, le retard du panache par rapport à un panache inerte est encore discernable même s'il est fortement modifié par l'étalement dû à la macrodispersion. De même les fronts abrupts et les longues queues de restitution ne sont pas aussi distincts et ne se forment pas aussi facilement. Du fait du flux non uniforme, des zones bien connectées associées à un front abrupt ou à une queue de panache ne peuvent pas être formées. Par conséquent il n'y a pas d'effet cohérent d'étalement du panache.

4.3.2. Advection et sorption cinétique linéaire dans un milieu physiquement hétérogène (synthèse bibliographique)

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au comportement d'un panache soumis à une sorption cinétique linéaire (n=1) dans un milieu hétérogène .

La masse en solution (moment spatial d'ordre zéro) ainsi que la position du centre de masse (1er moment spatial) ne dépendent pas de l'hétérogénéité du milieu : ces deux moments ont donc le même comportement moyen qu'en milieu homogène. A l'inverse, à la variance obtenue en milieu homogène, associée à la réaction cinétique en l'absence de macrodispersion, s'ajoute un terme résultant des effets combinés de l'hétérogénéité du milieu et de la sorption linéaire cinétique (Dagan et Cvetkovic 1993, Quinodoz et Valocchi 1993, Cvetkovic et Dagan 1994). Les deux termes peuvent être combinés de différentes façons en fonction des temps caractéristiques des processus cinétiques et de la macrodispersion : R et $\alpha\lambda/U$ sont les deux principaux paramètres adimensionnels utilisés pour distinguer les différents cas (Quinodoz et Valocchi 1993). La variance peut être largement plus importante que dans le cas du transport non réactif. A long terme, le second terme ne dépend plus de la cinétique et est associé à l'hétérogénéité du milieu. La dispersion effective est alors la somme des deux effets sans interaction entre eux : un terme représentant la dispersion associée à un panache soumis à une sorption cinétique linéaire en milieu homogène et l'autre terme représentant la dispersion associée à un panache soumis à une sorption linéaire à l'équilibre en milieu hétérogène. Dans le cas du couplage cinétique-hétérogénéité physique le temps nécessaire pour atteindre le comportement asymptotique dépend non seulement de la vitesse de réaction (comme dans le cas du milieu homogène) mais aussi de la distribution spatiale de la conductivité hydraulique (Quinodoz et Valocchi 1993). L'impact relatif des deux contributions, cinétique et hétérogénéité physique, peut être déterminé à l'aide du nombre adimensionnel $U/\alpha\lambda R\sigma^2$ (Quinodoz et Valocchi 1993, Cvetkovic et Dagan 1994). Ce nombre montre logiquement que lorsque la vitesse de réaction α augmente, les déviations par rapport à l'équilibre diminuent mais qu'elles diminuent également lorsque le produit $\lambda\sigma^2$ augmente.

La dispersion transverse a un comportement plus simple. Elle résulte uniquement de l'interaction de la cinétique et de l'hétérogénéité. Néanmoins, la cinétique a peu d'effet dans cette direction car, à long terme, la variance spatiale transverse est la même que dans le cas d'une sorption linéaire à

l'équilibre. De même, à long terme, le coefficient d'asymétrie ne dépend plus de la cinétique mais uniquement de l'hétérogénéité du milieu et du coefficient de retard.

4.3.3. Advection et sorption cinétique non linéaire dans un milieu physiquement hétérogène

Souhaitant tester l'effet d'une variabilité spatiale du champ de vitesse sur le comportement du panache, nous avons fixé le rapport surface sur volume constant dans le milieu. Ainsi le coefficient de retard idéal, $R = 1 + \gamma K_a$ ne varie pas. Comme dans le cas d'un milieu homogène, nous avons analysé le comportement du panache à l'aide des moments spatiaux. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus dans une grille bidimensionnelle dont le champ de vitesse a été généré à l'aide de la méthode détaillée précédemment. Le comportement moyen du panache a été calculé par l'approche Monte-Carlo décrite au paragraphe II.2.6.

Les figures II.44(a) et (b) montrent les vitesses moyennes du panache obtenues pour différentes hétérogénéités du milieu, c'est à dire pour différentes valeurs de l'écart type de la distribution des perméabilités, σ (a) et différentes valeurs de λ (b), tous les autres paramètres étant identiques. Les figures II.45(a) et (b) montrent les vitesses moyennes du panache obtenues dans un milieu physiquement hétérogène (σ=1 ; λ=3) lorsque l'on fait varier les valeurs des paramètres chimiques, c'est à dire le coefficient de Freundlich *n* (a) et le coefficient adimensionnel, *K** (b). Les courbes de vitesse obtenues ont globalement la même forme que celles obtenues dans un milieu physiquement homogène : à très court terme, la vitesse du panache est identique à la vitesse d'un élément inerte, elle chute temporairement devenant même négative et, à long terme, elle diminue doucement et non linéairement avec le temps. Les effets des paramètres chimiques sur le comportement du panache sont similaires à ceux obtenus dans un champ de vitesse homogène (cf. II.3.1.3). Enfin, nous constatons que l'effet de l'hétérogénéité sur la vitesse moyenne du panache est négligeable.

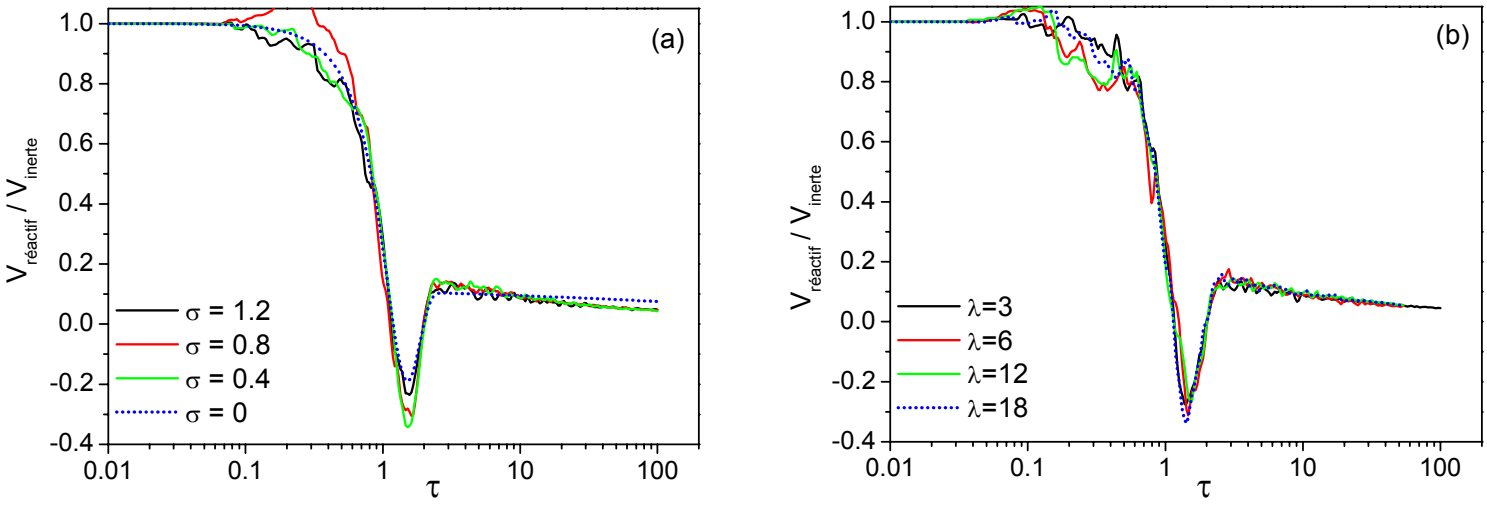


Fig. II.44 – Effet de l'hétérogénéité sur la vitesse moyenne d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire (60 simulations ; grille 151×61×1 noeuds ; n=0,8 ; K= 1,83) : (a) effet de la valeur de l'écart-type (λ=6) ; (b) effet de la longueur de corrélation (σ =1);*

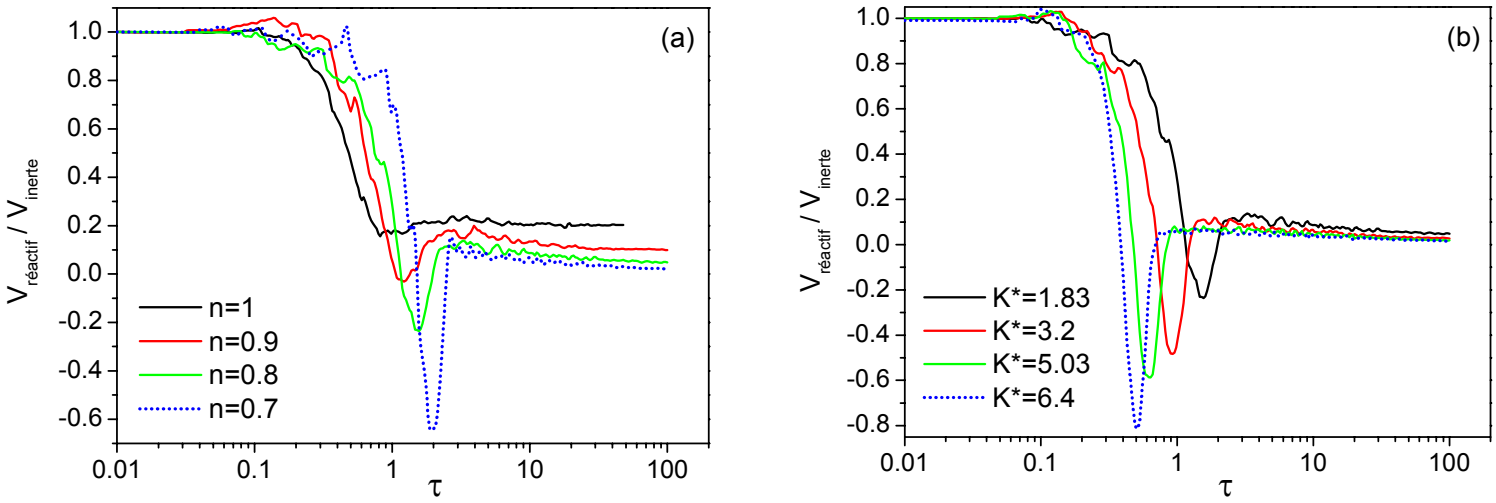


Fig. II.45 – Effet de la valeur des paramètres chimiques sur la vitesse moyenne d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire dans un milieu hétérogène (60 réalisations ; grille 151×61×1 noeuds ; σ=1; λ=3): (a) effet de la non linéarité (R=4 ; C_0=50) ; (b) effet de K (n=0,8)*

Les courbes précédentes nous permettent de dire que, comme en milieu homogène, la cinétique influence le comportement à court terme du panache en retardant la sorption. La chute temporaire de la vitesse est probablement un phénomène associé au double pic dans la distribution du soluté dans la phase liquide. La figure II.46. représente une courbe de restitution d'un panache en milieu hétérogène. Nous observons effectivement un double pic .

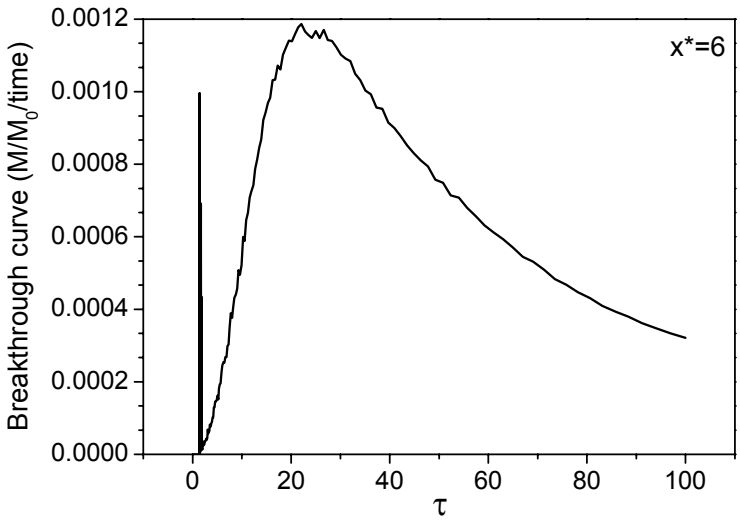


Fig. II.46 – Courbe de restitution d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire dans un milieu hétérogène (60 réalisations ; grille 151×61×1 noeuds ; σ=1,2 ; λ=3 ; K=1,89 ; n=0,8)*

Nous avons étudié quantitativement le comportement asymptotique de la vitesse et nous montrons que sa pente varie asymptotiquement avec le temps selon une loi de puissance d'exposant n-1 (cf. Fig. II.47) et qu'il existe une relation linéaire entre la valeur du coefficient de l'asymptote à la vitesse en fonction de l'inverse de K^* (cf. Fig. II.48). Nous retrouvons donc les résultats établis dans le cas d'un milieu homogène, c'est à dire que la vitesse asymptotique est proportionnelle à t^{n-1}/K^*. Nous en déduisons que le coefficient de Freundlich équivalent en milieu hétérogène est identique au coefficient en milieu homogène.

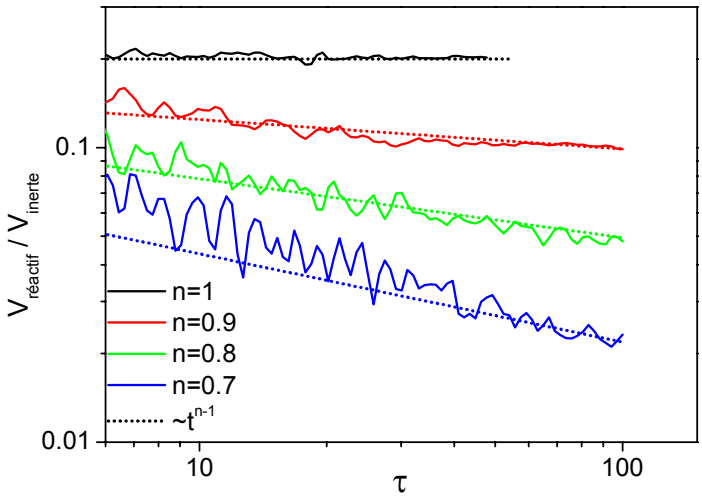


Fig. II.47 – Ajustement de la vitesse asymptotique du panache dans un milieu hétérogène avec une loi puissance de coefficient n-1 (diagramme log-log de la figure II.45).

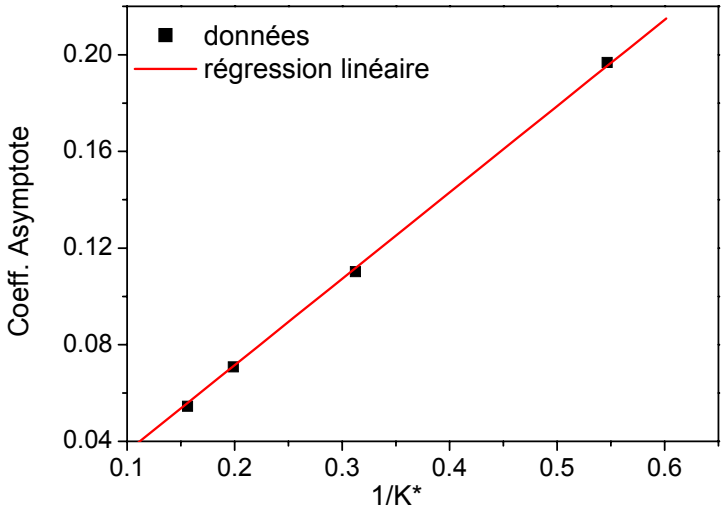


Fig. II.48 - Coefficient des asymptotes aux vitesses de la figure II.45(b) en fonction de l'inverse de K.*

Les figures II.49 (a) et (b) présentent l'effet de l'hétérogénéité physique du milieu, c'est à dire l'effet d'un variation de l'écart type (a) et l'effet de la longueur de corrélation (b), sur le coefficient de dispersion effectif d'un panache soumis à une sorption cinétique, non linéaire (n=0,8). Les figures II.50 présentent l'effet de la non linéarité sur le coefficient de dispersion effectif d'un panache dans un milieu hétérogène (σ=1 ; λ=3). Pour n=1, l'hétérogénéité physique du milieu modifie fortement la dispersion du panache à long terme (cf. Fig. II.50). Cette observation est en accord avec les résultats de précédentes études (Quinodoz et Valocchi 1993). Par contre, lorsque la sorption est non linéaire, le coefficient de dispersion effectif du panache n'est visiblement pas influencé par l'intensité de l'hétérogénéité physique du milieu. Les différences entre les différents cas sont minimes. Nous pouvons en conclure que la non linéarité contrôle le comportement asymptotique du panache dans la direction longitudinale.

La figure II.51 montre une courbe de distribution spatiale du panache (τ=100) pour deux intensités d'hétérogénéités différentes. L'hétérogénéité augmente sensiblement l'étalement du panache et a surtout un fort impact sur la dissymétrie du panache.

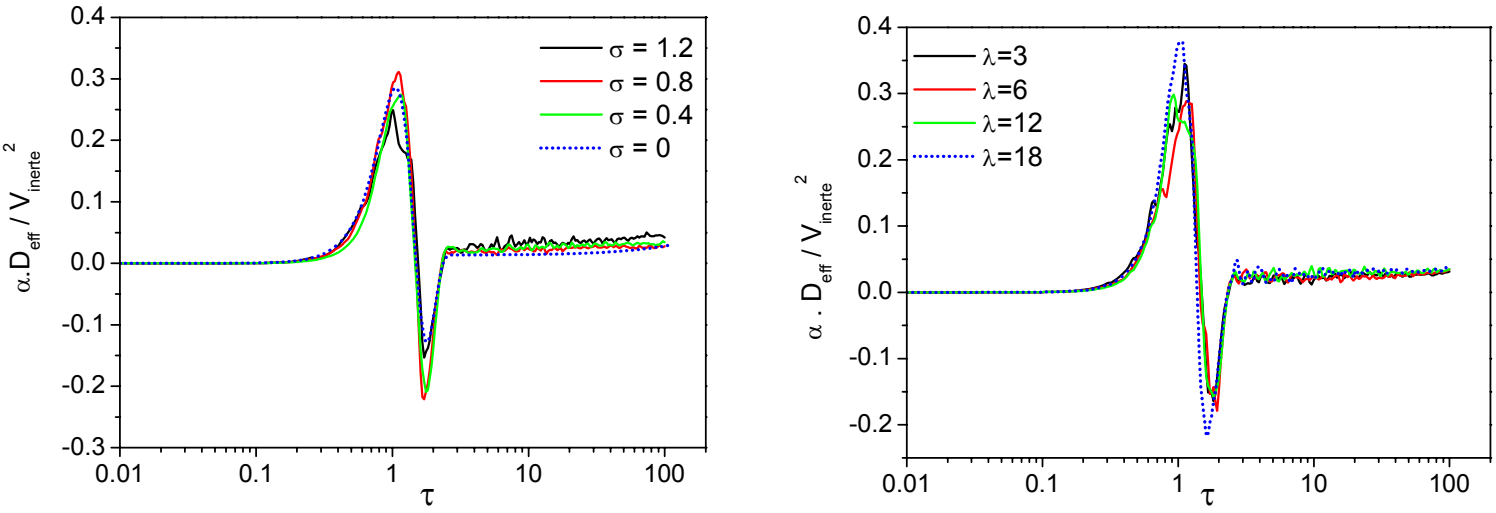


Fig. II.49 - Effet de l'hétérogénéité sur la vitesse moyenne d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire (60 simulations ; grille 151×61×1 noeuds ; n=0,8 ; K= 1,83) : (a) effet de la valeur de l'écart type (λ=6) ; (b) effet de la longueur de corrélation (σ=1).*

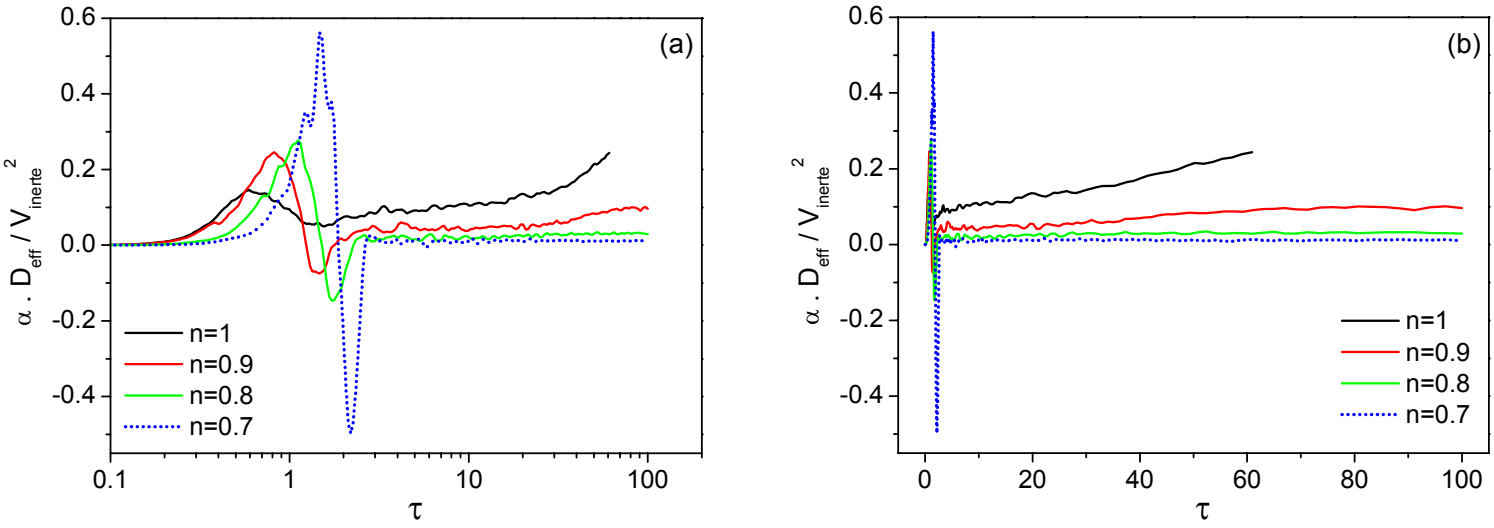


Fig. II.50 - Effet de la valeur du coefficient de Freundlich sur le coefficient de dispersion moyen d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire dans un milieu hétérogène (60 réalisations ; grille 151×61×1 noeuds ; σ=1; λ=3 ; R=4 ; C_0=50)

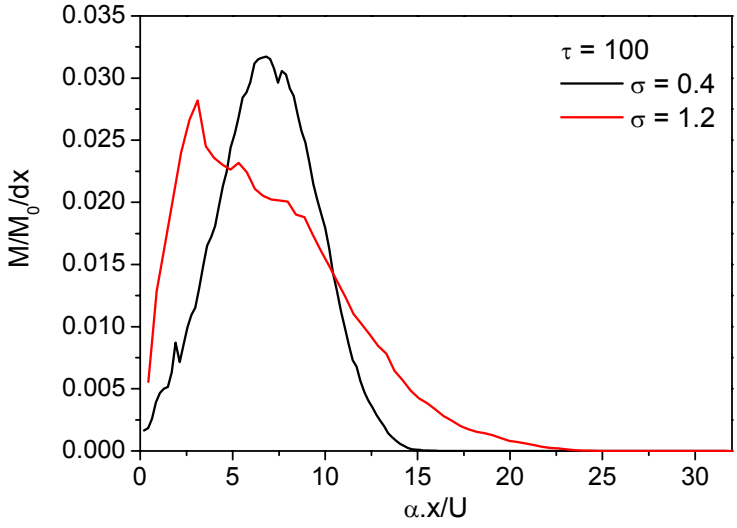


Fig. II.51 – Distribution spatiale d'un panache soumis à une sorption cinétique non linéaire (n=0,8 ; K=1.89) pour deux intensités de l'hétérogénéité physique du milieu différentes (60 réalisations ; grille 151×61×1 noeuds ; λ=3).*

4.3.4. Bilan

Les premiers résultats du transport réactif en milieu hétérogène montrent que :

(1) la cinétique influence le comportement à court terme du panache car elle retarde l'adsorption : le panache se comporte alors comme un élément inerte ;

(2) dus à la cinétique, des doubles pics peuvent apparaître en milieu hétérogène et être associés à des comportements particuliers des moments spatiaux ;

(3) lorsque l'adsorption est non linéaire, l'hétérogénéité n'a pas beaucoup d'influence sur le comportement asymptotique du panache qui est dominé par la non linéarité.

Cette étude doit être poursuivie en milieu tridimensionnel et en incorporant l'effet d'une hétérogénéité chimique, éventuellement corrélée avec l'hétérogénéité physique.

Partie 3 – Modélisation expérimentale

1. OBJECTIFS DE LA MODELISATION EXPERIMENTALE

Au cours de ce travail de thèse, une modélisation expérimentale du transport réactif a été initiée. L'objectif est le développement d'un modèle physique permettant d'étudier et caractériser des problèmes de transport réactif complexes. Le but est de définir les mécanismes qui contrôlent le transport macroscopique. Les différentes questions auxquelles nous souhaitons répondre sont les suivantes :

- Comment l'hétérogénéité physique et la réactivité chimique influencent-elles le comportement macroscopique du transport?
- Est-il possible de distinguer les effets de l'hétérogénéité physique de ceux de la réactivité chimique?

L'idée est de dresser une typologie des caractéristiques du transport en testant différents types de réactivité chimique c'est à dire en injectant des traceurs aux propriétés chimiques différentes, dans différents types de milieux. Un des objectifs est également d'obtenir une validation des résultats numériques.

Pour répondre à ces questions, nous souhaitons développer un dispositif expérimental permettant une description quantitative spatiale et temporelle la plus précise possible du transport. Le dispositif doit donc répondre aux contraintes suivantes :

- visualisation et mesures précises des écoulements et du transport,
- incorporation et contrôle de l'hétérogénéité,
- connaissance précise de la réactivité chimique des contaminants envoyés dans le milieu.

Jusqu'à présent nous nous sommes concentrés sur deux aspects principalement :

(1) la création d'un milieu dans lequel un écoulement et un transport réactif peuvent être visualisés et mesurés ;

(2) l'étude des réactions de sorption sur le matériel choisi pour représenter le milieu poreux.

Les résultats exposés dans cette partie sont principalement issus des travaux effectués au cours de stages que j'ai co-encadrés :

- Pauline Gueutin, maîtrise Biologie des Populations et Ecosystèmes : "Processus d'adsorption du Cu^{2+} sur billes de Verre : étude en réacteur fermés et en colonnes" ;
- Linda Luquot et Bruno Morel, maîtrise Physique et applications : "Transport physico-chimique dans les milieux poreux" ;
- Nathalie Gallart, DEA Géosciences : "Modélisation expérimentale de transferts physiques dans un milieu poreux saturé hétérogène fracturé transparent".

2. VISUALISATION DU TRANSPORT DE SOLUTE

2.1. TRAVAUX ANTERIEURS

Les techniques de visualisation et/ou mesure des processus de transport de soluté dans des systèmes artificiels les plus intéressantes sont les mesures directes, non invasives et non destructrices. Différentes techniques de visualisation ont été utilisées au laboratoire : sondes (Robbins 1989), tomographie (Keller et al. 1995, Khalili et al. 1998), imagerie par photoluminescence volumétrique (Montemagno et Gray 1995), résonance magnétique nucléaire (Oswald et al. 1997, Van As et Van Dusschoten 1997) et technique d'imagerie par traceurs colorés (Corapcioglu et Fedirchuk 1999, Jia et al. 1999).

Des précédents travaux ont montré que de simples traceurs colorés peuvent être utilisés avec succès pour suivre le transport de soluté dans un milieu poreux confiné dans une boîte transparente. La concentration du traceur peut être déterminée à partir de son intensité lumineuse enregistrée par une caméra CCD. Le principal intérêt de cette méthode est qu'elle est non destructive, simple et peu coûteuse. Dans un modèle transparent, bidimensionnel car d'épaisseur négligeable, Huang et al. (2002) présentent la progression de sodium fluorescent dans de l'eau au sein d'une matrice poreuse homogène constituée de billes de verre. Eclairé par ultra-violets, le soluté émet une lumière visible enregistrée par une caméra CCD.

D'autre part, l'utilisation de milieux transparents obtenus par l'association d'un fluide et d'un solide ayant les mêmes indices optiques est répandue pour l'étude des transports diphasiques dans les milieux poreux (Wagner 1996, Wang et Khalili 2002). Rashidi et al. (1996) ont développé une technique de visualisation par fluorescence dans un milieu transparent pour mesurer quantitativement la géométrie des pores, la vitesse du fluide et la concentration de soluté au sein d'un milieu poreux saturé tridimensionnel. Leur système expérimental consiste en une colonne cylindrique remplie de billes en plastique sphériques transparentes et d'un mélange d'huiles de silicone ayant le même indice de réfraction, dans laquelle sont injectés des traceurs fluorescents et des solutés colorés. Le modèle doit être maintenu à température constante pour conserver sa transparence. Les caractéristiques de l'écoulement et du transport au sein des pores sont obtenues en éclairant le modèle par un laser.

Nous avons choisi de développer une méthode de visualisation par traceurs colorés et nous nous sommes attachés à construire un milieu transparent.

2.2. MATERIEL

La figure III.1 présente un schéma du dispositif expérimental et la figure III.2 sa photographie. Nous en détaillons les différents éléments.

Matrice poreuse : Il faut tout d'abord utiliser un milieu solide transparent, indéformable pour représenter le milieu poreux. Nous avons choisi des billes de verre composées à ± 80% de silice, de taille comprise entre 1 et 1,2 mm.. Les billes de verre sont placées dans une boîte en plexiglas de dimensions internes $400 \times 390 \times 40$ mm^3 formant une matrice poreuse transparente quasi bidimensionnelle. Deux réservoirs de 4 cm de large, séparés des billes par un filtre uniforme bordent le modèle afin d'assurer une charge hydraulique constante à l'entrée et à la sortie du modèle et donc un gradient de charge constant. La porosité moyenne de la matrice poreuse a été déterminée (ϕ=0,31) ainsi que la densité des billes (ρ_{billes}=1,58).

Source : Un tube de plexiglas de 0,7 mm de diamètre et long de 35 cm est placé au sein des billes à 1 cm de la face d'entrée. Son ouverture est située à mi-hauteur du modèle. L'injection se fait à l'aide d'une seringue de volume d'environ 3 mL.

Pompe : Une pompe péristaltique Watson-Marlow assure une hauteur de fluide constante dans le réservoir amont et donc une vitesse d'écoulement constante.

Laser : L'outil laser est une diode laser rouge à émission continue, de Vector Technology. Le diamètre du faisceau est de 100 µm avec une dispersion de quelques milliradians. La diode laser émet pour une longueur d'onde de 670 nm. Le récepteur laser est une photodiode avec amplificateur OPT 301 Burr-Brown. Sa surface active est de 2,3 mm² et la pointe de sa réponse spectrale est à une longueur d'onde de 650 nm. L'outil d'acquisition pour les mesures laser est un multimètre numérique de table ESCORT EDM 3150. Il a une résolution de 1 µVolt. La photodiode est reliée au multi mètre par une liaison série RS 232.

Appareil photo numérique : L'appareil photo numérique utilisé est un Minolta Dimage 7i.

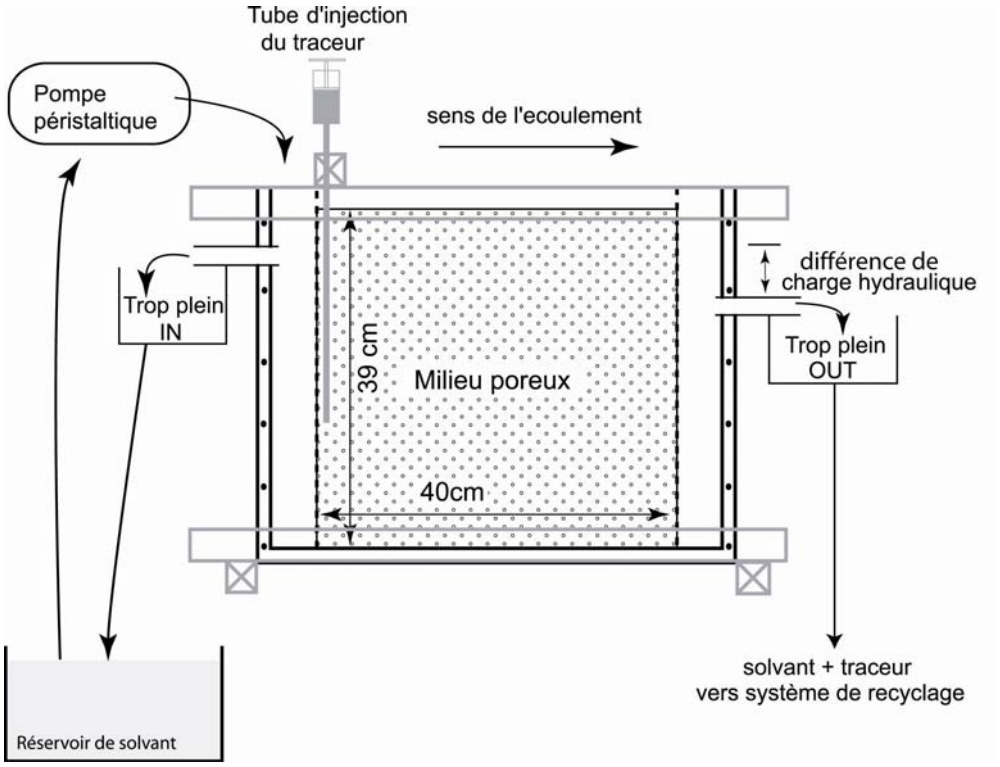


Fig. III.1– Schéma du montage expérimental

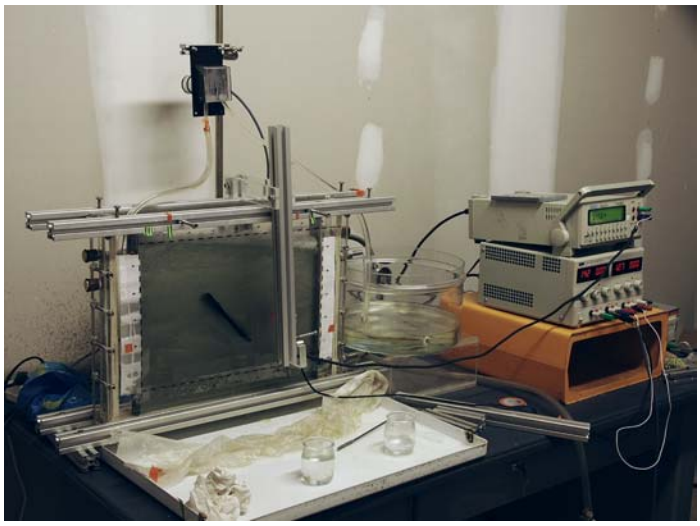


Fig. III.2 – Photo du montage expérimental

2.3. CREATION D'UN MILIEU TRANSPARENT

La visualisation par index matching repose sur le principe que lorsqu'un solide et un fluide ont les mêmes propriétés optiques, les phénomènes de diffusion et de réfraction à l'interface solide-liquide dus aux différences d'indices deviennent nuls. L'ensemble forme alors un milieu transparent dans lequel on peut directement et en tout point visualiser ce qu'il s'y passe.

L'indice de réfraction des billes donné par le constructeur est 1,51. Pour se trouver en condition d'indices identiques ("index matching"), il faut donc trouver un solvant d'indice égal à 1,51, transparent et monophasique. L'indice des billes de verre n'étant pas connu avec une grande précision nous avons choisi de mélanger deux liquides d'indices encadrant la valeur désirée. Après diverses considérations (solubilité, toxicité, prix…) les deux liquides choisis, miscibles entre eux, sont ici le diméthylsulfoxide (DMSO), d'indice 1,48, et le dibenzyléther, d'indice 1,56. A l'aide d'un réfractomètre à main, nous avons obtenu une courbe d'étalonnage linéaire nous donnant l'indice du mélange en fonction du pourcentage massique d'un des liquides (cf. fig. III.3). Nous avons calculé que pour avoir un indice de solvant égal à 1,51, il faut environ 43,6% de dibenzyléther et donc 56,4% de DMSO.

La quasi transparence du milieu est perceptible à l'œil nu pour une faible épaisseur de billes de verre, soit l'équivalent d'un diamètre de tube à essai (environ 1cm). Cependant, cette transparence doit être vérifiée par mesures au faisceau laser. En effet, un milieu transparent ne doit pas réfracter le laser et le faisceau le traverse donc sans être dévié de sa trajectoire initiale. Le fait est que le milieu n'est pas parfaitement transparent malgré un dosage précis correspondant aux mesures précédentes. Nous supposons que l'indice des billes de verre n'est pas précisément défini.

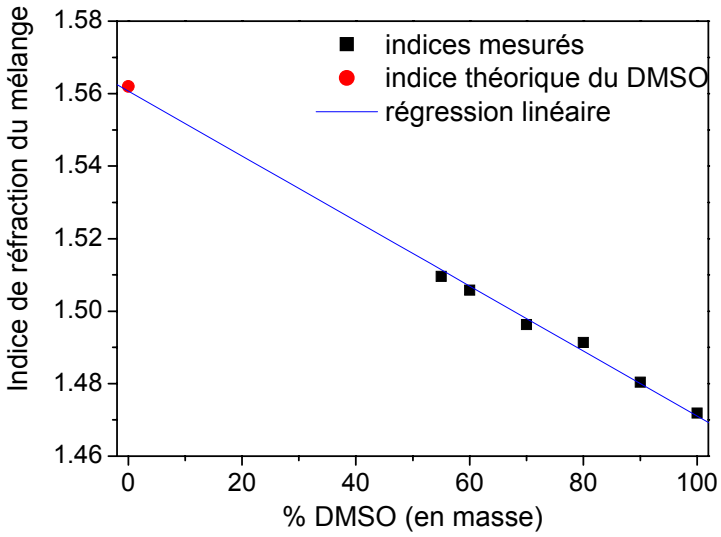


Fig. III.3 – Courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction du mélange DMSO-dibenzyléther

Un protocole a été élaboré afin d'obtenir avec précision une égalité entre l'indice du solvant et celui des billes. Le milieu est initialement rempli par un mélange de DMSO et dibenzyléther dans des proportions telles que l'on se situe en dessous de la valeur d'indice désirée et il est éclairé par un laser dont l'intensité est réceptionnée en sortie. La méthode consiste à ajouter goutte à goutte l'un des deux liquides selon que l'on veuille diminuer ou augmenter l'indice du solvant. La figure III.4 présente l'évolution de l'intensité lumineuse du laser au cours du temps obtenue lors de l'application de cette méthode. Les traits verticaux représentent les moments d'injection. Nous voyons qu'au cours du temps, l'intensité lumineuse du laser augmente et tend vers un palier. Lorsque le palier est atteint, nous pouvons supposer que l'iso indice est obtenu.

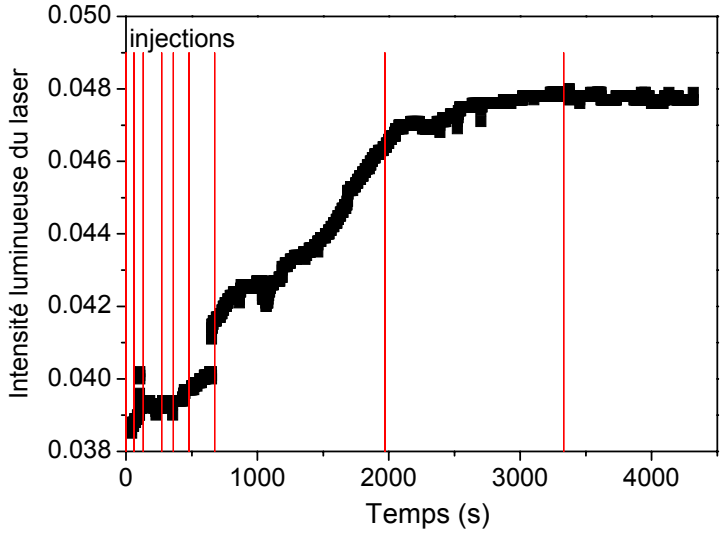


Fig. II.4 – Evolution de l'intensité lumineuse du laser au cours du temps lors d'un ajout goutte à goutte d'un des deux liquides

A partir de ces résultats, nous poursuivons la recherche d'une technique nous permettant d'obtenir un véritable milieu transparent.

2.4. METHODES DE MESURE DU TRANSPORT

Les méthodes que nous avons employées pour mesurer le champ de vitesse et la dispersion du panache sont non intrusives.

La méthode de visualisation par appareil photo numérique permet d'appréhender la distribution spatiale du panache car elle est basée sur l'étude des profils d'intensité lumineuse du panache à un instant donné. Avec l'utilisation de l'eau comme fluide, le milieu poreux est translucide. Des spots lumineux éclairent le milieu mettant en évidence le traceur coloré. L'emploi du mélange DMSO / Benzyléther permet de se passer d'éclairage supplémentaire comme précédemment : le milieu étant quasiment transparent, la visualisation du panache est plus aisée. Grâce à l'appareil photo numérique, des prises de vue du modèle sont alors réalisées régulièrement. Après traitement des photos, des profils d'intensité lumineuse du panache sont réalisés permettant d'établir sa distribution spatiale. Nous faisons l'hypothèse que l'intensité lumineuse est directement proportionnelle à la concentration du soluté.

Avec la méthode laser, les expériences se déroulent en chambre noire pour éviter toute interférence lumineuse, au niveau de la photodiode, entre la lumière extérieure et le laser. Les mesures par faisceau laser se font donc dans une obscurité quasi-totale. Le faisceau traverse le milieu dans son épaisseur et est capté par une cellule amplifiée directement branchée sur un multimètre (cf. fig. III.5). Deux points de mesure sont fixés préalablement pour enregistrer le passage du panache, à 5 et 35 cm du bord d'entrée du milieu. Le panache obture progressivement la cellule captant le faisceau : les courbes ainsi déduites des données enregistrées montrent la restitution temporelle du panache à un point donné du milieu.

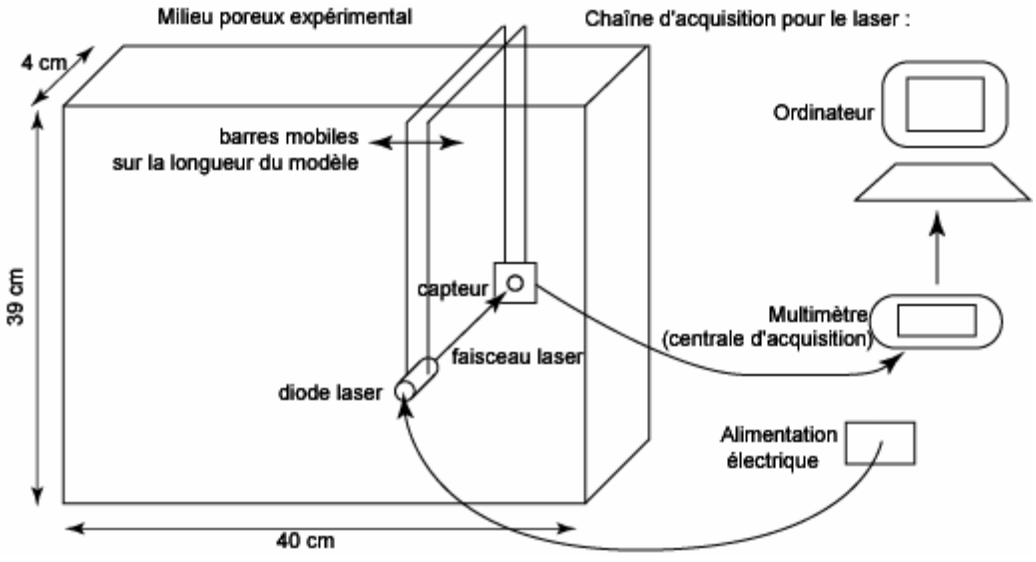


Fig. III.5 - Schéma simplifié du modèle expérimental et de la méthode de mesure par faisceau laser.

2.5. RESULTATS

2.5.1. Distribution temporelle (Laser)

Les données laser ne sont pas exploitables telles qu'elles. En effet, les valeurs de densité optique initiales ne sont pas les mêmes pour les deux points de mesure et les aires des courbes de restitution ne sont pas du tout équivalentes (cf. fig. III.6). La cause n'en est pas encore déterminée. Différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats :
1 – différence de compaction de part et d'autre du modèle ;
2 – décalage du faisceau pendant le déplacement d'un point à l'autre.

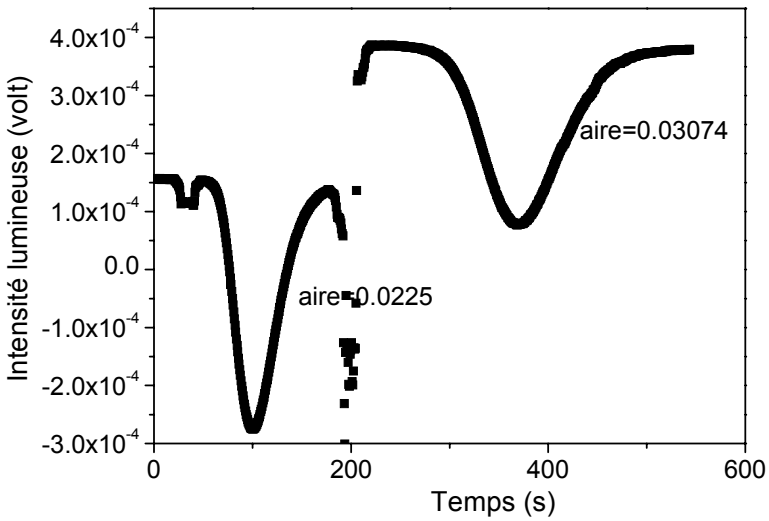
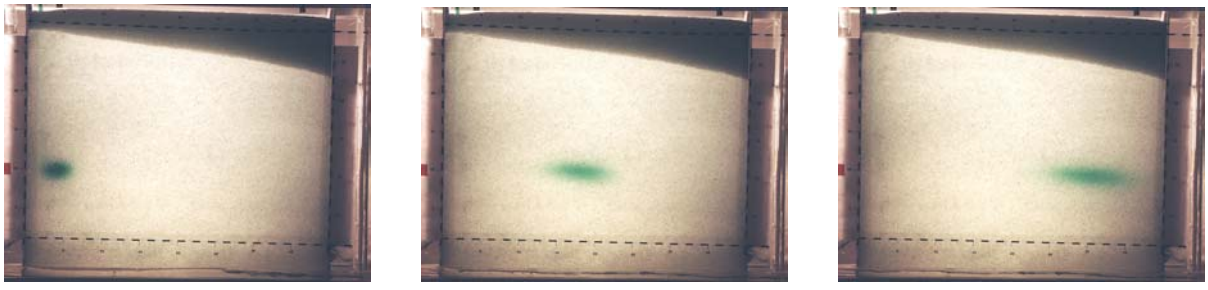


Figure III.6 - Densité optique en fonction du temps mesurée par laser à deux points fixes du milieu

Pour exploiter les courbes obtenues, nous pourrions partir du postulat que les aires sous les courbes doivent être égales et ainsi recaler l'un des courbes sur l'autre.

2.5.2. Distribution spatiale (photos numériques)



t = 4 s (après injection) t = 45 s t = 1 min 21 s

Fig. III.7 - Exemples de photos en milieu homogène à différents instants (gradient de charge=0,125).

Nous considérons un milieu constitué uniquement de billes de verre de diamètre moyen 1,1 mm. Nous imposons une différence de charge de 5 cm. Un colorant alimentaire vert, considéré comme inerte vis à vis du milieu, est injecté et des photos sont prises toutes les 9 secondes. A partir des photos numériques, des profils de l'intensité lumineuse à différents temps donnés sont élaborés. Nous faisons l'hypothèse que l'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration du soluté.

Il existe certainement des hétérogénéité locales à petite échelle dans l'arrangement des billes de verre dans le domaine mais ces hétérogénéités ne sont probablement significatives que sur l'échelle de quelques diamètres de billes seulement. Ainsi, les variations dans les processus de migration dues à ces hétérogénéités seront donc très rapidement moyennées, et ce d'autant plus à l'échelle du modèle. Par conséquent, la migration du panache dans le domaine peut être comparée à la solution analytique du transport en milieu bidimensionnel homogène. Pour une injection instantanée et ponctuelle en (0,0) dans un aquifère bidimensionnel, la solution analytique de l'équation différentielle d'advection-dispersion s'écrit (Bear 1979) :

$$C = \frac{C_0}{4\pi t\sqrt{D_L D_T}} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t} \right) \qquad \text{(III.1)}$$

où x est la direction de l'écoulement et D_L et D_T sont les coefficients de dispersion longitudinale et transversale.

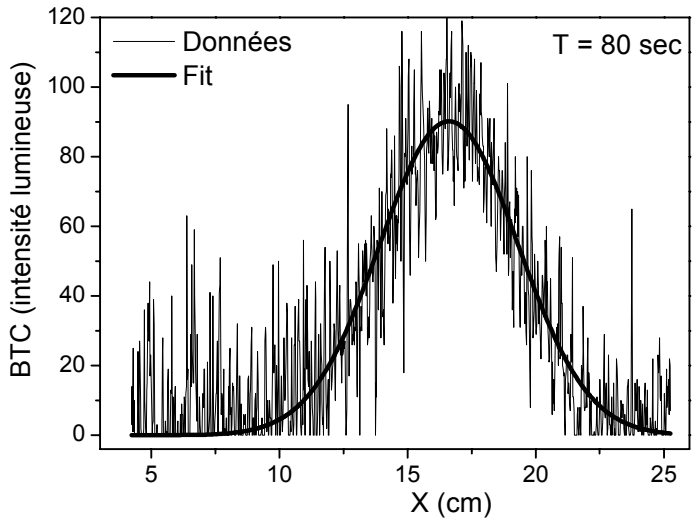


Fig.III.8 – Exemple de profil d'intensité lumineuse obtenu

Nous avons effectué les profils d'intensité sur la droite y=0 (cf. fig. III.8). L'équation (III.1) se réduit alors à :

$$C = \frac{C_0}{4\pi t\sqrt{D_L D_T}} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4D_L t} \right) \qquad \text{(III.2)}$$

Nous avons donc ajusté les profils obtenus à différents instants à l'équation suivante :

$$C = k_1 \exp\left(-\frac{(x-k_2)^2}{k_3} \right) \qquad \text{(III. 3)}$$

où k_1, k_2 et k_3 sont les trois paramètres à déterminer. Du fait de la nature homogène du modèle, les coefficients de dispersion ainsi que la vitesse doivent rester constants à travers l'ensemble du domaine. Ainsi 1/ k_1, k_2 et k_3 doivent varier linéairement avec le temps. La figure III.9 représente la variation de k_2 et k_3 avec le temps. La tendance est effectivement linéaire. Nous pouvons en déduire des valeurs de la vitesse du soluté ($u \sim 2{,}2.10^{-3}$ m/s) ainsi que de la dispersion longitudinale ($D_L \sim 4{,}25.10^{-6}$ m/s). A partir de ces résultats, nous pouvons calculer une valeur de dispersivité longitudinale (α_L) en utilisant la définition donnée par l'équation (I.34). Nous trouvons une valeur de 0,2 cm. Bien que faible, cette valeur est tout à fait acceptable.

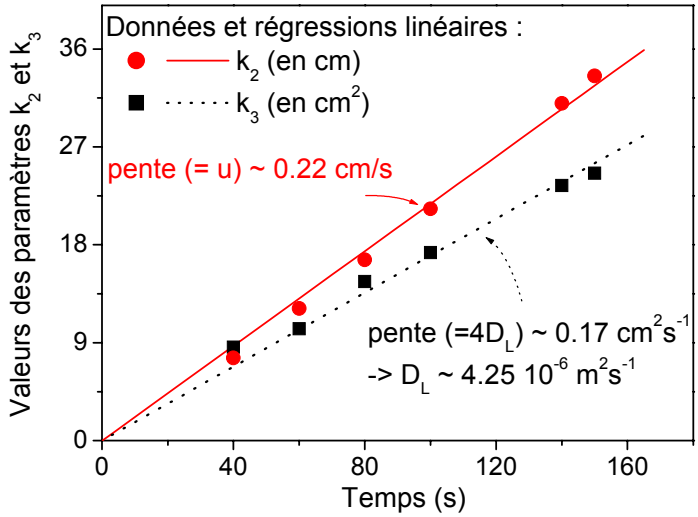


Fig. III.9 – Paramètres k_2 et k_3 en fonction du temps (gradient de charge=0,125)

Nous avons représenté la position du pic du profil en fonction du temps (cf. fig. III.10). La position du pic augmente linéairement avec le temps : la vitesse calculée vaut $2{,}54.10^{-3}$ m/s. Cette valeur est cohérente avec la vitesse de $2{,}2.10^{-3}$ m/s obtenue précédemment.

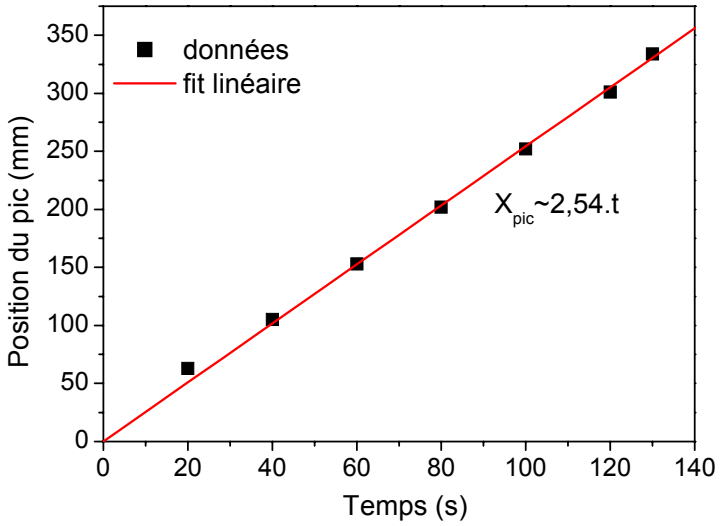


Fig. III.10 – Position du pic en fonction du temps (gradient de charge =0,125)

2.5.3. Perspectives

La méthode développée est simple et l'équipement utilisé est d'un coût relativement modéré. Les premiers résultats sont encourageants. Néanmoins, nous devons encore améliorer la technique d'obtention d'un milieu transparent et acquérir une meilleure maîtrise de l'arrangement des billes dans le milieu.

Par ailleurs, nous envisageons d'autres techniques de visualisation. La première serait l'utilisation du laser comme source lumineuse uniquement. Comme dans l'étude de Huang et al. (2002), il servirait à exciter un traceur fluorescent dont la progression dans le milieu serait filmée par une caméra CCD. La seconde serait une technique thermométrique. Des capteurs enregistreraient la migration d'un pulse thermique dans le milieu. Cette méthode permettrait le recyclage du traceur par refroidissement et sa remise en circulation directe dans le circuit. Mais l'influence de la convection naturelle sur le flux doit être prise en compte dans ce type d'étude (Nagano et al. 2002).

3. ETUDE DE L'ADSORPTION

3.1. LES DIFFERENTS OBJECTIFS

Les contaminants connus pour s'adsorber dans les milieux souterrains sont les pesticides (molécules organiques) et les métaux lourds. D'après nos objectifs, les contaminants choisis doivent se dissoudre dans le fluide saturant le milieu poreux, s'adsorber sur la phase solide et être colorés. Nous avons choisi d'étudier l'adsorption d'une molécule organique et d'un métal sur les billes de verre choisies pour représenter le milieu poreux. La molécule organique choisie est la rhodamine B car elle est naturellement colorée et donc potentiellement facile à identifier dans un milieu transparent et parce qu'elle semble avoir des propriétés d'adsorption (Kasnavia et al. 1999). Le métal choisi est le cuivre. Les propriétés d'adsorption de la rhodamine B et du cuivre sur les billes de verre ont été étudiées à l'aide d'expériences en statique (batch) et d'expérience sur colonnes.

L'étude de l'adsorption de la rhodamine n'a pas montré d'adsorption de cette molécule sur les billes de verre. Nous présenterons donc uniquement les résultats obtenus pour le cuivre.

3.2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

3.2.1. Batch

Des solutions de concentrations différentes sont mélangées avec le solide dans des systèmes fermés (batch) et la quantité de soluté restant est déterminée. La capacité du solide à retenir le soluté est fonction de la concentration de ce dernier. Les résultats des expériences sont exprimés sur un graphe montrant la concentration du soluté par rapport à la quantité adsorbée.

Comme nous l'avons déjà souligné dans la première partie de ce manuscrit, le réacteur fermé permet l'étude de l'équilibre qui s'établit entre les différentes substances en présence (milieu poreux naturel, solution comportant un ou plusieurs solutés), ainsi que la vitesse à laquelle celui-ci est atteint. Ce dispositif expérimental est très utilisé. Le principe est d'introduire dans des flacons, le sorbant, le soluté et le solvant, puis de placer ceux-ci sur une table oscillante pour homogénéiser. Les études à l'équilibre permettent de déterminer l'isotherme d'adsorption du contaminant sur les billes. Lorsque la concentration en solution est suivie au cours du temps cela permet de connaître la cinétique d'adsorption.

L'adsorption en réacteur fermé est réalisée sous agitation avec une concentration en billes de 1 kg/l et une solution à concentration variable de cuivre. Les solutions de cuivre sont obtenues à partir de la dilution d'une solution mère de ($Cu(NO_3)_2$) préalablement préparée à 10^{-2} M. Le pH de la solution, une fois la mise en contact entre les billes et la solution de cuivre effectuée, est ajusté à un pH 6,5 à l'aide d'ajouts de HNO_3 4,6 N ou avec NaOH 4 N. Le pH de 6,5 est choisi car il est assez fort pour que l'adsorption du cuivre soit optimale et il est assez faible pour éviter les phénomènes de précipitation, une vérification et un ajustement ont été effectués au cours des manipulations. La température est de 22±2°C, l'agitation se fait sur table oscillante à 250 rpm et la force ionique est fixée avec NaCl 10^{-2} M.

3.2.2. Expériences en colonnes

Par opposition au réacteur fermé, le modèle expérimental de type colonne, utilisé le plus souvent comme système ouvert, permet l'étude du transfert de solutions en écoulement à travers un lit-solide. Il s'apparente aux techniques de la chromatographie liquide-solide. Ce système donne un aperçu des mécanismes mis en jeu et permet la détermination des cinétiques dans un système dynamique et représentatif d'un système naturel. Du fait de son principe, il comporte en effet une phase solide immobile et est traversé par une solution dont le volume peut être considérable. Le milieu poreux mis

en place forme un massif dont la structure s'apparente à celle d'un échantillon de l'aquifère étudié et nous pouvons imposer des vitesses d'écoulement du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le système réel. La variation de la concentration du soluté et/ou du débit du fluide permettent la discrimination des différents processus mis en jeu.

La colonne utilisée (cf. fig. III.11) est une colonne en Altuglas de diamètre intérieur 5 cm et d'une hauteur d'au moins 50 cm, car pour limiter les effets de bords il faut que la hauteur de lit filtrant soit au moins 10 fois supérieure au diamètre de la colonne (Trémillion 1993). Plusieurs trop pleins ont été installés sur la colonne afin de faire varier la capacité installée ou connaître le front réactif de la colonne. Le tableau III.1 récapitule les différentes caractéristiques des colonnes utilisées.

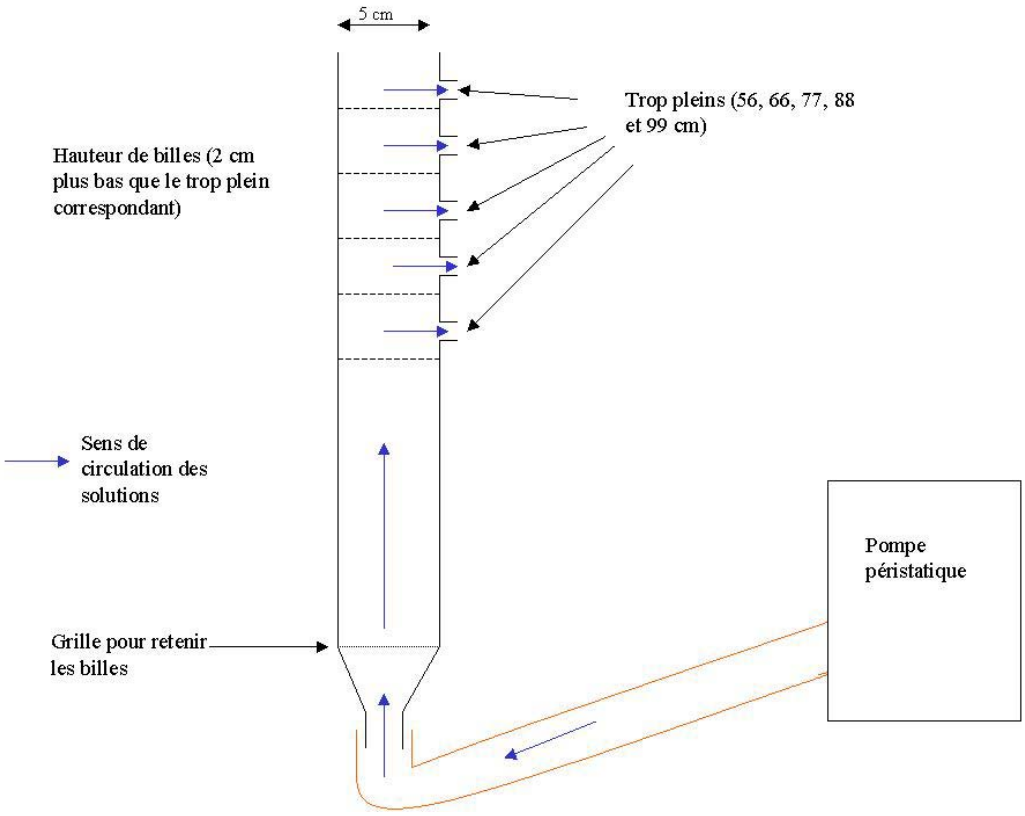


Fig. III.11- Colonne utilisée pour l'étude de l'adsorption en dynamique.

Hauteur du trop plein (en cm)	56	66	77	88	99
Hauteur de billes (en cm)	54	64	75	86	97
Volumes de billes (en cm^3)	1055	1266	1477	1687	1898
Capacité installée (en meq)	5	6	7	8	9

Tableau III.1- Caractéristiques des colonnes utilisées.

Les billes à installer dans le réacteur sont préalablement solvatées et ajoutées au fur et à mesure dans le réacteur rempli d'un peu d'eau injectée en contre-courant (de bas en haut) à l'aide d'une pompe péristaltique (GILSON Minipuls 2) pour éviter la formation de bulles d'air. Le débit est

ensuite réglé. La colonne une fois remplie, est vidée et le volume d'eau saturant la colonne de billes uniquement est récupéré et pesé. Ce volume détermine le volume d'eau occupant les pores. Pour une colonne de billes haute de 97 cm il est de 600 ml.

Des prélèvements sont effectués toutes les 5 min en sortie de colonne, à partir du moment où la solution de cuivre est injectée, et le cuivre est dosé par spectrophotométrie. Ces prélèvements permettent d'obtenir des courbes d'élution qui permettront de paramétrer le modèle physique bidimensionnel (boite en plexiglas de grand format). Une solution de soluté peut être injectée en contre-courant, lorsque toute la solution est injectée c'est une solution d'électrolyte (NaCl 5.10^{-2} M) qui est injectée et des prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution de la concentration de soluté. Cette manipulation permet de mettre en évidence la désorption.

3.2.3. Mesures par spectrophotométrie

Le principe de la spectrophotométrie, est la mesure de l'intensité lumineuse, c'est à dire de la densité optique.

Pour le cuivre, la méthode utilisée est basée sur le principe de la complexation de Cu^{2+} par le thiocyanate d'ammonium formant ainsi un composé jaune dont l'intensité de coloration est fonction de la quantité de Cu^{2+} en solution (Oguma et Yoshioka 2002). La solution complexante est composée d'acide nitrique à 0,4 M et de thiocyanate d'ammonium à 0,3 M. Dans cette solution, l'acide joue aussi bien le rôle d'acidificateur de milieu, que d'oxydant pour la stabilisation du complexe. La longueur d'onde optimale est 360 nm. La méthode est validée par des calculs statistiques permettant de connaître la répétabilité de la méthode. Une droite de calibration est réalisée afin de connaître la concentration de l'échantillon à partir de la Densité Optique (DO) donnée par le spectrophotomètre. Cette droite de calibration est composée de 5 à 7 points, représentant des concentrations en cuivre de 5.10^{-4} à 10^{-2} M. Les solutions étalons utilisées sont obtenues par dilution à la pesée d'une solution titrée de cuivre à 1000 ppm, ce qui permet de connaître exactement les concentrations en cuivre des solutions étalons. De plus des solutions étalons ont été utilisées à chaque mesure pour connaître la dérive et donc pour corriger les mesures effectuées.

3.3. RESULTATS DE L'ADSORPTION DU CUIVRE

3.3.1. Réacteurs fermés

La figure III.12 représente la courbe du pourcentage de cuivre adsorbé en fonction du temps. Nous observons une diminution très forte de la concentration en Cu^{2+} lors des premières heures de l'expérience, ensuite la vitesse d'adsorption diminue. L'équilibre n'est pas encore atteint. Nous avons pu constater qu'un phénomène d'abrasion mécanique des billes fait que la surface d'adsorption augmente toujours. Ainsi l'équilibre ne peut être atteint. Le temps d'équilibre a été choisi à 29 h, moment où la vitesse d'adsorption diminue.

La capacité d'adsorption, Ca, des billes de verre est donnée par la relation :

$$Ca(\text{en meq/g}) = \frac{\text{masse maximale de } Cu^{2+} \text{ adsorbé}}{\text{concentration en billes} \times \text{valence de l'ion}} \qquad \text{(III.4)}$$

La capacité d'adsorption des billes de verre ne peut être déterminée précisément puisque la saturation complète n'est pas atteinte, mais elle peut être estimée. La quantité maximale observée de Cu^{2+} adsorbé est de 6,425 µg pour une concentration en bille de 1kg/L de solution cuivrée soit une capacité d'adsorption, Ca = 0,0032 meq/g. La capacité des billes doit être légèrement supérieure, mais c'est cette valeur qui a été utilisée pour le dimensionnement des colonnes. Nous retiendrons que les billes de verres utilisées ont donc une très faible capacité d'adsorption du Cu^{2+}.

La figure III.13 montre, elle, que l'adsorption du Cu^{2+} sur les billes de verre peut être décrite par un isotherme nonlinéaire de type Freundlich avec un coefficient de Freundlich égal à *n*=2,05.

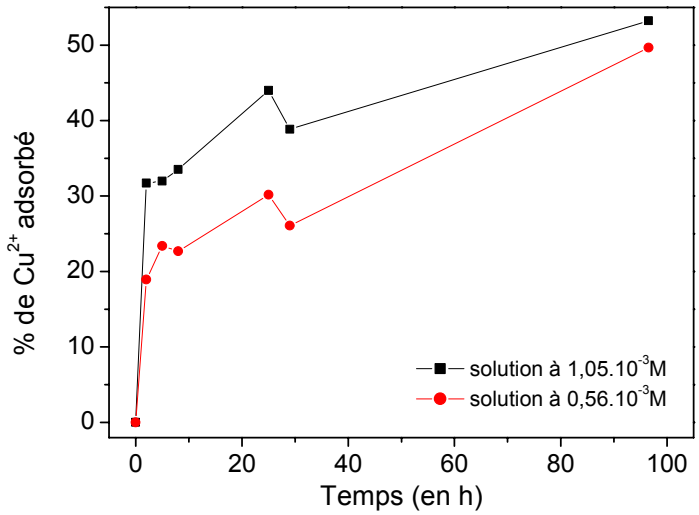


Fig. III.12 - Cinétique d'adsorption du cuivre sur des billes de verre pour deux concentrations en Cu^{2+} ($1{,}05.10^{-3}$ et $0{,}56.10^{-3}$ M) et la force ionique fixée.

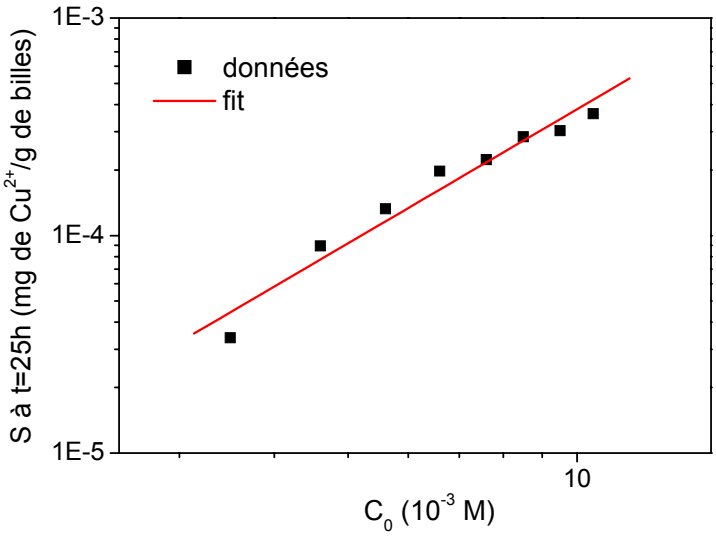


Fig.III.13 -: Isotherme de type Freundlich de l'adsorption du cuivre sur des billes de verre.

3.3.2. Colonnes

3.3.2.1. Etude de l'adsorption

L'étude de l'adsorption du cuivre sur les billes de verre en mode dynamique a été d'abord faite en fonction du débit pour une seule capacité installée (9 meq) et une seule concentration (9.10^{-3}M).

La figure III.14 montre l'évolution de la concentration en Cu^{2+} en sortie de réacteur, C, par rapport à la concentration initiale, C_i, en fonction de BE (volume élué en ml/capacité installée en meq). Les meilleures conditions d'adsorption sur les billes sont généralement représentées par un front de permutation le plus vertical possible et une fuite du cuivre la plus tardive possible. Les courbes montrent bien que plus le débit est faible plus le point de fuite est tardif et plus le front est vertical. Ainsi, un débit plus faible favorise l'adsorption du cuivre sur les billes. Chen et al. (2003) ont montré que le temps de contact entre le cuivre et des résines de carbone était très important, lorsque le temps de contact augmente (débit faible) le métal a le temps suffisant pour se fixer sur les groupes fonctionnels de l'adsorbant.

Le facteur de retard a été calculé pour chaque expérience (cf. Tableau III.2). Les valeurs obtenues sont faibles. Pour du cadmium sur de la calcite ou de la silice amorphe, les facteurs de retard peuvent être aller de 2,5 à 92 (Martin-Garin et al. 2002). Si le facteur de retard est le plus fort pour le débit le plus faible (0,55 mL/h), il ne varie plus pour des débits supérieurs ou égaux à 1L/h (R ≈ 1,27). Ce résultat peut être dû au temps de contact trop faible pour des débits de cet ordre de grandeur.

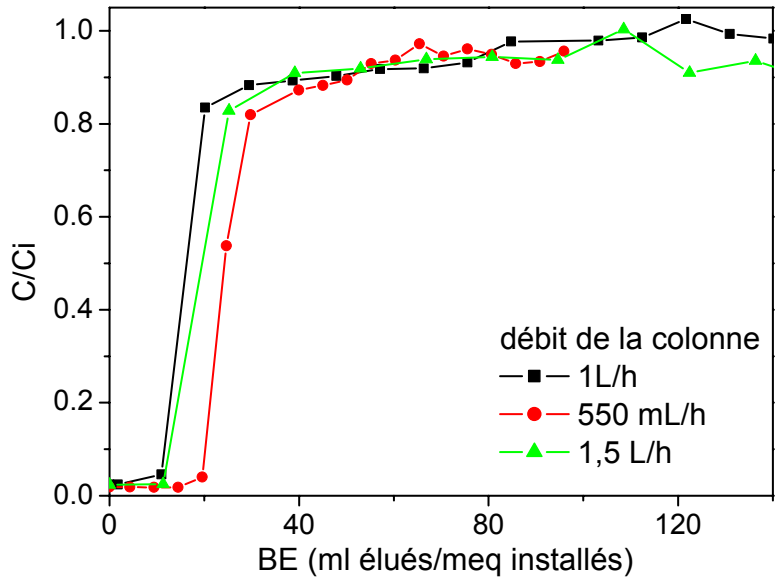


Fig.III.14 - Courbes de fuite de l'ion Cu^{2+} sur des colonnes de billes de verre pour différents débits.

Débit (L/h)	0,55	1	1	1,5
Facteur de retard (R)	1,37	1,26	1,28	1,27

Tableau III.2 - Facteurs de retard du Cu^{2+} pour plusieurs débits.

3.3.2.2. Etude de la désorption

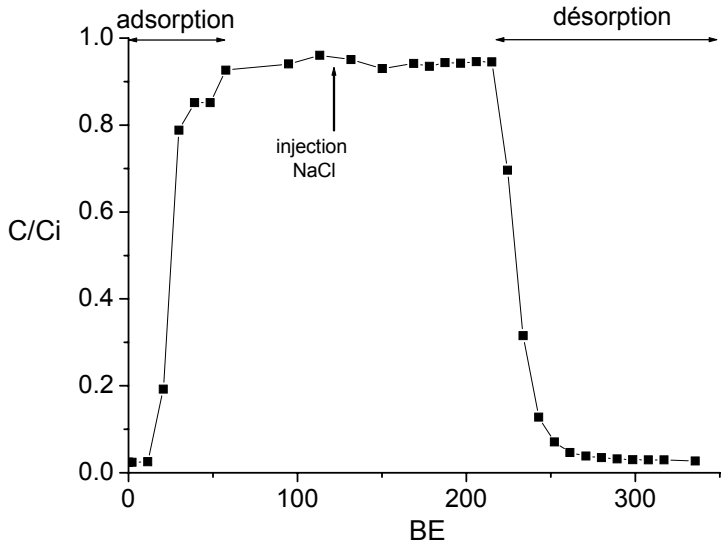


Fig.III.15 – Courbe d'élution du Cu^{2+} pour un débit de 1L/h

La figure III.15 représente la courbe totale d'élution du cuivre. La désorption du cuivre commence dés que le NaCl est injecté. La pente d'adsorption est plus verticale que la pente de désorption, ce qui indique que la désorption se fait moins rapidement que l'adsorption. Cette différence correspond au temps nécessaire pour rompre les liaisons covalentes. Cette observation confirme que le phénomène observé est bien de l'adsorption et non pas de l'échange d'ions. Nous pouvons calculer que 72% du Cu^{2+} est récupéré. Martin-Garin et al. (2002) montrent que 80 à 100% du cadmium adsorbé sur de la silice amorphe ou de la calcite, est désorbé pour des débits de 100 mL/h, ce taux diminuant avec le débit. Dans cette étude il n'est pas possible de savoir si le taux de désorption est dû à un débit trop faible ou à une caractéristique des billes, car un seul débit a pu être testé pour le moment.

3.4. BILAN ET PERSPECTIVES

Les expériences effectuées jusqu'à présent ont permis de mettre en évidence l'adsorption du Cu^{2+} sur les billes de verre, en statique comme en conditions dynamiques. Néanmoins, nous avons montré que la constante d'adsorption et la capacité d'adsorption sont faibles et donc que le cuivre est faiblement réactif. En conditions dynamiques, l'influence du débit sur le facteur de retard a été observée. Par ailleurs, nous n'avons pas pu observer une désorption totale du cuivre.

Lors de ces expériences la saturation complète des billes n'a pas pu être atteinte, du fait de la précipitation du Cu^{2+} à forte concentration au pH utilisé. D'autres expériences à pH plus acides permettraient d'augmenter les concentrations en Cu^{2+} utilisées et donc de connaître plus précisément la capacité d'adsorption des billes. De plus, des études supplémentaires à débits plus faibles permettraient d'optimiser le processus d'adsorption et des expériences à débits plus forts d'évaluer la représentativité des résultats Enfin, des billes de silice, possédant beaucoup de sites de surface, présenteraient probablement une plus forte capacité d'adsorption du cuivre et seraient donc peut-être plus adéquates.

4. CONCLUSION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

Les recherches entreprises jusqu'à présent pour le développement d'une modélisation expérimentale du transport réactif se sont concentrées sur deux pôles :

- la réalisation d'un milieu artificiel transparent dans lequel le transport peut être visualisé et mesuré ;
- l'étude de l'adsorption de contaminants sur le matériel choisi pour représenter la matrice du milieu.

L'obtention d'un milieu transparent est quasiment réalisée et nous devons à présent porter nos efforts sur :

- la création d'un milieu hétérogène ;
- le développement de méthodes de quantification du transport plus précises.

Par ailleurs, l'étude des réactions de sorption en batch et en colonnes doit être poursuivie afin de pouvoir ensuite étudier le transport réactif dans le milieu transparent.

Conclusion générale
Perspectives

Le transport des éléments dissous dans les milieux poreux souterrains résulte du couplage de phénomènes physiques et chimiques dans un système où les flux sont fondamentalement hétérogènes. L'ensemble du travail présenté ici vise à quantifier les propriétés du transport réactif en milieux poreux hétérogènes en commençant par les processus de sorption sur la phase solide du milieu. Les réactions de sorption sont en effet les principales réactions chimiques qui contrôlent le transport des contaminants dans les nappes souterraines. Elles concernent en particulier les métaux lourds ainsi que les composés organiques issus des pesticides.

Notre travail s'est appuyé sur deux approches : une approche théorique et numérique, ainsi qu'une approche expérimentale. Dans les deux cas, il s'agissait de développer des outils permettant de prendre en compte l'hétérogénéité du milieu et la complexité de la réaction chimique afin d'étudier les caractéristiques du transport.

L'approche théorique et numérique est la plus aboutie. Nous avons choisi d'étudier une réaction de sorption cinétique non linéaire de type Freundlich. Ainsi les sources de "non idéalité" du transport peuvent provenir de l'hétérogénéité du milieu, de la cinétique et/ou de la non linéarité de la réaction chimique.

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction cinétique de sorption dans un système statique. Nous avons choisi d'écrire la concentration adsorbée par unité de surface afin de tenir compte du rapport surface de solide en contact avec la solution sur volume de solution dans l'expression du transfert de masse. Nous n'avons pu résoudre analytiquement l'équation différentielle régissant le transfert de masse entre les phases que dans deux cas. Lorsque la réaction est linéaire, l'équation admet une solution explicite alors que pour un coefficient de Freundlich égal à 0,5, elle admet une solution implicite. Dans les autres cas, cette équation doit être résolue numériquement. Nous avons alors développé un algorithme de résolution numérique de l'équation différentielle en adaptant une méthode de Runge-Kutta à pas variables pour notre problème.

Par ailleurs, nous avons développé un modèle numérique permettant la simulation du transport réactif. Ce modèle repose sur le principe d'une discrétisation de la phase liquide en paquets d'eau identiques, dits volumes élémentaires, caractérisés par leur concentration en soluté. La méthode consiste à suivre simultanément ces volumes élémentaires dans la grille par une méthode de transport dans le domaine des temps. L'intérêt de ce modèle est le découplage des processus physique et chimique à l'échelle du volume élémentaire. L'évolution de la concentration dans le volume est donnée par le flux chimique et est résolue à chaque traversée de maille par le volume élémentaire. Ainsi, cette méthode peut simuler toutes sortes de réactions chimiques. Dans cette étude, elle a été appliquée à une réaction de sorption cinétique non linéaire mais elle peut facilement et rapidement être adaptée à d'autres réactions. Le second intérêt de cette méthode est que la résolution du transport dans le domaine des temps la rend indépendante de la distribution des vitesses et donc de l'hétérogénéité du milieu.

A l'aide de ce modèle, nous avons d'abord étudié le couplage non linéarité - cinétique en nous affranchissant de l'hétérogénéité du champ de vitesse. Notre étude s'est principalement appuyée sur les moments spatiaux du panache de contaminants. Nous avons montré que la cinétique influence le comportement du panache à court terme. Comme elle retarde la sorption, le comportement du panache passe du comportement d'un élément inerte à un comportement asymptotique analogue à celui obtenu pour une sorption à l'équilibre. De plus, si le panache est initialement injecté dans la phase liquide et que le temps d'injection n'est pas trop long, la cinétique provoque une séparation du panache en deux fractions faisant apparaître temporairement un double pic dans la distribution du panache ce qui provoque des comportements singuliers des moments spatiaux du panache. Ce phénomène avait déjà été mentionné dans la littérature dans le cas d'une sorption linéaire (Quinodoz et Valocchi 1993, Michalak et Kitanidis 2000). Nous avons montré que la non linéarité accentue les phénomènes associés au double pic. Nous avons également montré que les temps d'apparition et disparition du double pic sont contrôlés par la vitesse de réaction, la concentration initiale de contaminants, le coefficient de Freundlich et le coefficient de retard. La modification des conditions initiales comme

l'incorporation d'une hétérogénéité chimique modifient le comportement à court terme du panache et peuvent notamment masquer le double pic. Par contre, ils n'ont pas d'influence sur le comportement asymptotique du panache, contrôlé par la non linéarité. Nous avons quantifié le comportement asymptotique et montré qu'il dépend uniquement des deux paramètres de l'isotherme de Freundlich, -à savoir le coefficient de Freundlich, *n* et le coefficient de distribution moyen de la réaction-, la masse de soluté initialement présente dans le système et le rapport surface sur volume du milieu. Enfin, nous avons montré que la non linéarité n'a aucun effet sur le panache s'il n'existe pas de processus, physique ou chimique tels que la dispersion locale ou un contrôle cinétique de la réaction de sorption, initiant une dispersion initiale du panache.

Nous avons ensuite utilisé le modèle de transport réactif dans un milieu hétérogène schématisé par une grille régulière bi ou tridimensionnelle. L'hétérogénéité des propriétés hydrauliques du milieu est représentée par une approche stochastique. Le champ de vitesse correspond à une distribution spatiale de la perméabilité selon une loi lognormale et une corrélation spatiale exponentielle négative isotrope générée par une méthode spectrale. Des charges hydrauliques constantes sont imposées sur les deux faces normales à l'axe *x* et des conditions de flux nul sont imposées sur les autres faces. Le champ de vitesse est calculé numériquement : la grille est discrétisée par une méthode de différences finies et le système matriciel est résolu par une décomposition LU. Le transport inerte est simulé par du suivi de particules dans le domaine des temps dans la grille : à chaque intersection la probabilité d'aller dans une direction est proportionnelle au flux dans cette direction. Nous avons souligné que cette méthode sous-estime la vitesse moyenne du fluide. De meilleurs résultats seraient probablement obtenus en tournant la grille de 45° par rapport à la direction du gradient hydraulique moyen. Nous devrons tester cette hypothèse. Les premiers résultats montrent qu'en milieu hétérogène l'effet de la cinétique sur le comportement à court terme du panache est encore visible et provoque également des comportements particuliers des moments spatiaux. Le comportement asymptotique du panache est, lui, dominé par l'effet de la non linéarité et peu affecté par l'hétérogénéité physique du milieu. L'étude du transport réactif en milieu hétérogène doit être poursuivie afin d'obtenir une meilleure quantification du transport. Nous pourrons également étudier l'effet d'une hétérogénéité chimique corrélée ou non à l'hétérogénéité physique ainsi que l'effet d'une variation des conditions aux limites.

L'adaptation du modèle numérique de transport réactif à des milieux fortement hétérogènes tels que les milieux fracturés pourrait être intéressante. L'équipe "Hydro" de Géosciences Rennes a beaucoup travaillé sur les milieux fracturés. Des codes de génération et de résolution de l'écoulement dans les milieux fracturés sont disponibles. Ce travail pourrait donc être accompli assez facilement. Par ailleurs, l'effet d'autres types de réactions sur le transport de contaminants pourrait être étudié. Nous songeons en particulier aux réactions biologiquement contrôlées.

En parallèle, nous avons initié une approche expérimentale du transport réactif. Jusqu'à présent nous nous sommes concentrés sur la création d'un milieu dans lequel un écoulement et un transport réactif peuvent être visualisés et mesurés ainsi que sur l'étude des réactions de sorption sur le matériel choisi pour représenter le milieu poreux. L'obtention d'un milieu transparent est quasiment réalisée et nous devons à présent porter nos efforts sur la création d'un milieu hétérogène dans lequel l'hétérogénéité est contrôlée et le développement de méthodes de quantification du transport plus précises. Nous devons également poursuivre l'étude des réactions de sorption en batch et en colonnes afin de mieux contrôler la réactivité chimique. Nous pourrons alors étudier le transport réactif dans le milieu transparent.

Enfin, un point que nous n'avons pas abordé dans cette étude est la confrontation de ces résultats avec des études de terrain. Cela nous amènera peut-être à envisager d'autres processus intervenant dans le transport des contaminants. En effet dans notre conception, le milieu souterrain est un système dans lequel les contaminants se répartissent simplement entre des constituants solides immobiles et la phase fluide mobile. Il existe des modèles conceptuellement plus sophistiqués dans lesquels la phase fluide est divisée en régions mobiles et immobiles ("double porosité"). Dans certains modèles

également, la phase solide est séparée en deux types de sites, une partie des sites adsorbant les éléments plus rapidement que l'autre partie. Enfin, les colloïdes sont des particules mobiles dans la phase fluide sur lesquelles peuvent également s'adsorber les contaminants. Les colloïdes peuvent ainsi agir comme une troisième phase qui augmente la quantité de contaminants que le flux d'eau peut transporter. Négliger tous ces éléments peut conduire à sous estimer sérieusement les temps d'arrivée des polluants et la distance sur laquelle ils peuvent migrer.

Annexes

1. DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES

1.1. RESOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE REPRESENTANT LE TRANSFERT DE MASSE PAR UNE CINETIQUE DE TYPE FREUNDLICH AVEC *n*=0.5

Nous cherchons à résoudre l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha\left(\gamma K_a C^{0.5} + C - C_T\right) \tag{1}$$

Posons $C=u^2$, avec $u>0$. En introduisant u dans l'équation (1), celle-ci s'écrit alors :

$$2.u\frac{du}{dt} = -\alpha\left(u^2 + \gamma K_a u - C_T\right) \tag{2}$$

soit :

$$-\alpha \cdot dt = \frac{2.u}{\left(u^2 + \gamma K_a u - C_T\right)}du \tag{3}$$

Posons :

$$P(u) = u^2 + \gamma K_a u - C_T \tag{4}$$

$P(u)$ est un polynôme de second degré qui peut donc s'écrire sous la forme :

$$P(u) = (u - r_1)(u - r_2) \tag{5}$$

où r_1 et r_2 sont les racines du polynôme qui se déduisent du discriminant Δ du polynôme $P(u)$:

$$\Delta = (\gamma K_a)^2 + 4C_T \tag{6}$$

$$r_1 = \frac{-\gamma K_a - \sqrt{\Delta}}{2} < 0 \qquad\qquad r_2 = \frac{-\gamma K_a + \sqrt{\Delta}}{2} > 0 \tag{7}$$

L'équation différentielle (3) peut alors s'écrire sous la forme :

$$-\alpha \cdot dt = \left(\frac{A}{(u - r_1)} + \frac{B}{(u - r_2)}\right)du \tag{8}$$

où A et B des constantes dont l'expression en fonction de r_1 et r_2 s'estime simplement en égalisant les équations (3) et (8). Nous obtenons :

$$A = \frac{-2.r_1}{(r_2 - r_1)} \qquad\qquad B = \frac{2.r_2}{(r_2 - r_1)} \tag{9}$$

soit en fonction des paramètres physico-chimiques :

$$A = 1 + \frac{\gamma K_a}{\sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}} \qquad\qquad \mathrm{B} = 1 - \frac{\gamma K_a}{\sqrt{(\gamma K_a)^2 + 4C_T}} \tag{10}$$

L'équation différentielle (8) s'intègre simplement :

$$-\alpha \cdot t = A\ln\left|\frac{u - r_1}{u_0 - r_1}\right| + B\ln\left|\frac{u - r_2}{u_0 - r_2}\right| \tag{11}$$

En remplaçant u par son expression en fonction de C, nous pouvons ainsi définir une expression analytique implicite de l'évolution de la concentration en solution en fonction du temps :

$$-\alpha \cdot t = A \ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_1}{\sqrt{C_0} - r_1}\right| + B \ln\left|\frac{\sqrt{C} - r_2}{\sqrt{C_0} - r_2}\right| \tag{12}$$

La valeur de la concentration en solution à l'équilibre correspond au carré de la racine positive, r_2, du polynôme P.

$$C_{equ} = \left[\sqrt{(\gamma\ K_a)^2 + 4C_T} - \gamma\ K_a\right]^2 \tag{13}$$

1.2. DECOMPOSITION DU COEFFICIENT DE DISPERSION EFFECTIF DU PANACHE

Pour étudier l'origine des comportements singuliers des moments spatiaux, nous les avons décomposés en leurs différentes contributions. Soit a_1 la proportion de la masse en solution contenue dans le 1er pic et a_2 celle contenue dans le second pic (a_1+ a_2=1). Chaque moment spatial d'ordre i du panache, μ_i s'écrit comme la combinaison suivante :

$$\mu_i(t) = a_1 \mu_{i1} + a_2 \mu_{i2} \tag{1}$$

Nous pouvons étendre cette réflexion au second moment. La variance s'écrit :

$$\sigma^2(t) = a_1 \mu_{21} + a_2 \mu_{22} - a_1^2 \langle X_1 \rangle^2 - a_2^2 \langle X_2 \rangle^2 - 2a_1 a_2 \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle \tag{2}$$

où μ_{21} et μ_{22} sont les seconds moments spatiaux de chaque fraction respectivement. Soit en réarrangeant :

$$\sigma^2(t) = a_1 \left(\mu_{21} - \langle X_1 \rangle^2\right) + \left(a_1 - a_1^2\right) \langle X_1 \rangle^2 + a_2 \left(\mu_{22} - \langle X_2 \rangle^2\right) + \left(a_2 - a_2^2\right) \langle X_2 \rangle^2 - 2a_1 a_2 \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle \tag{3}$$

Or :

$$\begin{aligned} &\mu_{21} - \langle X_1 \rangle^2 = \sigma_1^2(t) = 0 \\ &\mu_{22} - \langle X_2 \rangle^2 = \sigma_2^2(t) \\ &a_1 + a_2 = 1 \Rightarrow \left(a_1 - a_1^2\right) = \left(a_2 - a_2^2\right) = a_1 a_2 \end{aligned} \tag{4}$$

Nous en déduisons alors une expression simple de la variance :

$$\sigma^2(t) = a_2 . \sigma_2^2(t) + a_1 a_2 \left(\langle X_1 \rangle - \langle X_2 \rangle\right)^2 \tag{5}$$

La variance est donc égale à la somme de la variance du second pic pondérée par sa proportion dans la masse en solution et d'un paramètre proportionnel au carré de l'écart entre les deux pics. Le coefficient de dispersion effectif s'écrit alors :

$$D_{eff} = a_2 D_2 + \frac{1}{2} \frac{da_1}{dt} a_2 \left[\langle X_1 \rangle - \langle X_2 \rangle\right]^2 - \frac{1}{2} \frac{da_1}{dt} \left(Var_2 + a_1 \left(\langle X_1 \rangle - \langle X_2 \rangle\right)^2\right) + \frac{1}{2} a_1 a_2 \frac{d\left(\langle X_1 \rangle - \langle X_2 \rangle\right)^2}{dt} \tag{6}$$

1.3. TEMPS DE DISPARITION DU DOUBLE PIC

Hypothèse : le 1er pic passe sur un milieu non contaminé. L'équation du transfert de masse se réduit alors à :

$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau} = -K^* C^{*n} \tag{1}$$

que l'on peut écrire sous la forme:

$$\frac{dC*}{C*^n} = -K*d\tau \qquad 0<n<1 \tag{2}$$

L'équation (2) s'intègre :

$$\frac{C*^{1-n}}{1-n} = -K*\tau + cste \tag{3}$$

Or pour τ=0, nous savons que C*=1, nous en déduisons donc la valeur de la constante *cste*=1/1-*n*. En remplaçant la constante par sa valeur, l'équation (3) devient :

$$C*^{1-n} = 1 - K*(1-n)\tau \tag{4}$$

d'où nous déduisons la valeur de C* dans le premier pic en fonction de τ.

$$C* = \left[1 - K*(1-n)\tau\right]^{1/1-n} \tag{5}$$

Le premier pic disparaît quand C* est nul c'est à dire pour un temps τ_d égal à :

$$\tau_d = \frac{1}{K*(1-n)} \tag{6}$$

1.4. TEMPS DE TRAVERSEE MOYEN D'UNE PARTICULE INERTE DANS LA GRILLE

Nous cherchons à exprimer $\langle T \rangle$ le temps de sortie moyen d'une particule inerte dans la grille décrite dans la partie II chapitre 4. Nous définissons les paramètres suivants :

N_p : nombre de particules introduites dans le milieu
T_p : temps de traversée d'une particule
d : distance entre deux nœuds
N_{pa} : nombre de particules traversant une arête donnée
v_a : vitesse de l'écoulement sur une arête donnée

$\langle T \rangle$ est la moyenne des temps de traversée de chaque particule. Or, le temps de traversée d'une particule est égal à la somme des temps de traversée des arêtes parcourues par la particule.

$$\langle T \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{particules} T_p = \frac{1}{N_p} \sum_{particules} \sum_{\substack{arêtes \\ traversées}} \frac{d}{v_a} \tag{1}$$

En échangeant l'ordre des sommes, l'équation (1) se réarrange de la façon suivante :

$$\langle T \rangle = \frac{d}{N_p} \sum_{\substack{arêtes \\ traversées}} \sum_{\substack{particules \\ traversant \\ cette\ arête}} \frac{1}{v_a} = d \sum_{\substack{arêtes \\ traversées}} \sum_{\substack{particules \\ traversant \\ cette\ arête}} \frac{1}{N_p} \frac{1}{v_a} = d \sum_{\substack{arêtes \\ traversées}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} \tag{2}$$

Hypothèse : le nombre de particules introduit est tel que toutes les arêtes sont traversées au moins une fois. L'équation (2) se récrit simplement :

$$\langle T \rangle = d \sum_{arêtes} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} \tag{3}$$

En séparant les arêtes orientées selon les axes y et z de celles orientées selon x, l'équation (3) devient :

$$\langle T \rangle = d \sum_{\substack{arêtes \\ axe\ x}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} + d \sum_{\substack{arêtes \\ axes\ y/z}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} \tag{4}$$

Nous nous intéressons au premier terme de l'équation (4). Nous regardons ce qui se passe à chaque abscisse x, c'est-à-dire pour chaque "tranche" de la grille.

$$\sum_{\substack{arêtes \\ axe\ x}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} = \sum_{x} \sum_{\substack{arêtes\ axe\ x \\ abscisse\ x}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} \tag{5}$$

Or, le nombre de particules passant dans une arête donnée est proportionnel à la vitesse dans cette arête. Ainsi le rapport du nombre de particules passant dans une arête sur le nombre total de particules est égal au rapport de la vitesse dans cette arête sur la somme des vitesses dans les arêtes de la même tranche, soit :

$$\frac{N_{pa}}{N_p} = \frac{v_a}{\sum_{\substack{arêtes\ axe\ x \\ abscisse\ x}} v_a'} = \frac{v_a}{ny \cdot nz \cdot \langle V_x \rangle} \tag{6}$$

En replaçant (6) dans (5), nous en déduisons :

$$\sum_{\substack{arêtes \\ axe\ x}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} = \sum_x \frac{1}{\langle V_x \rangle} = \frac{(nx-1)}{\langle V_x \rangle} \tag{7}$$

Or, comme l'axe *x* est également la direction du gradient hydraulique moyen, nous avons $\langle V_x \rangle = \langle V \rangle$, soit :

$$\sum_{\substack{arêtes \\ axe\ x}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} = \frac{(nx-1)}{\langle V \rangle} \tag{8}$$

Enfin en replaçant (8) dans (4), nous écrivons le temps moyen de traversée de la grille par une particule inerte sous la forme suivante :

$$\langle T \rangle = \frac{d \cdot (nx-1)}{< V >} + d \sum_{\substack{arêtes \\ axes\ y/z}} \frac{1}{v_a} \frac{N_{pa}}{N_p} \tag{9}$$

Le temps moyen de traversée de la grille des particules est donc supérieur à la distance parcourue divisée par la vitesse moyenne.

Références bibliographiques

Ababou, R., D. McLaughlin, L. W. Gelhar, and A. F. B. Tompson. 1989. Numerical-Simulation of 3-Dimensional Saturated Flow in Randomly Heterogeneous Porous-Media. Transport in Porous Media **4**:549-565.

Abulaban, A., and J. L. Nieber. 2000. Modeling the effects of nonlinear equilibrium sorption on the transport of solute plumes in saturated heterogeneous porous media. Advances in Water Resources **23**:893-905.

Abulaban, A., J. L. Nieber, and D. Misra. 1998. Modeling plume behavior for nonlinearly sorbing solutes in saturated homogeneous porous media. Advances in Water Resources **21**:487-496.

Adhikari, T., and M. V. Singh. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. Geoderma **114**:81-92.

Ahlstrom, S. W., H. P. Foote, R. C. Arnett, C. P. Cole, and R. J. Serne. 1977. Multicomponent Mass Transport Model: Theory and Numerical Implementation (Discrete-Parcel-Random-Walk Version). BNWL 2127, Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.

Anderson, M. 1979. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater systems. Critical Reviews in Environmental Controls **9**:97-156.

Arbogast, T., and M. F. Wheeler. 1995. A characteristics-mixed finite element for advection-dominated transport problems. SIAM Journal on numerical analysis **32**:404–424.

Aris, R. 1956. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. Proceedings of the Royal Society of London Series a- Mathematical Physical and Engineering Sciences **235**:67-77.

Baetslé, L. H. 1967. Migration of Radionuclides in Porous Media. Pages 707-730 *in* A. M. F. Duhamel, editor. Progress in Nuclear Energy. Pergamon Press, Elmsford, New York.

Bajracharya, K., and D. A. Barry. 1993. Mixing Cell Models For Nonlinear Nonequilibrium Single Species Adsorption and Transport. Water Resources Research **29**:1405-1413.

Bakr, A. A., L. W. Gelhar, A. L. Gutjahr, and J. R. Macmillan. 1978. Stochastic Analysis of Spatial Variability in Subsurface Flows .1. Comparison of One-Dimensional and 3-Dimensional Flows. Water Resources Research **14**:263-271.

Ball, W. P., and P. V. Roberts. 1991. Long-Term Sorption of Halogenated Organic-Chemicals By Aquifer Material .1. Equilibrium. Environmental Science & Technology **25**:1223-1237.

Banton, O., G. Porel, and F. Delay. 1997. Coupling of the time domain random walk method with the finite fragment method to simulate flow and transport in 1-D heterogeneous media. Journal of Hydrology **201**:49-61.

Batu, V. 1989. A generalized two-dimensional analytical solution for hydrodynamic dispersion in bounded media with the first-type boundary condition at the source. Water Resources Research **25**:1125-1132.

Batu, V. 1993. A generalized two-dimensional analytical solute transport model in bounded media for flux-type finite multiple sources. Water Resources Research **29**:2881-2892.

Bear, J. 1972. Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New-York.

Bear, J. 1979. Hydraulics of groundwater. McGraw-Hill, New York.

Bedient, P. B., H. S. Rifai, and C. J. Newell. 1999. Ground Water Contamination: Transport and Remediation (2nd edition). Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Bellin, A., and A. Rinaldo. 1995. Analytical Solutions for Transport of Linearly Adsorbing Solutes in Heterogeneous Formations. Water Resources Research **31**:1505-1511.

Bellin, A., A. Rinaldo, W. J. P. Bosma, S. E. A. T. M. van der Zee, and Y. Rubin. 1993. Linear Equilibrium Adsorbing Solute Transport in Physically and Chemically Heterogeneous Porous Formations .1. Analytical Solutions. Water Resources Research **29**:4019-4030.

Bellin, A., P. Salandin, and A. Rinaldo. 1992. Simulation of Dispersion in Heterogeneous Porous Formations - Statistics, 1st-Order Theories, Convergence of Computations. Water Resources Research **28**:2211-2227.

Bensabat, J., Q. Zhou, and J. Bear. 2000. An adaptive pathline-based particle tracking algorithm for the Eulerian-Lagrangian method. Advances in Water Resources **23**:383-397.

Berglund, S., and V. Cvetkovic. 1996. Contaminant displacement in aquifers: Coupled effects of flow heterogeneity and nonlinear sorption. Water Resources Research **32**:23-32.

Bishop, D. D., L. R. Rice, and C. Webster-Scholten. 1990. Comparison of field-based distribution coefficients (Kd s) and retardation factors R s to laboratory and other determinations of Kd s. UCLR-AR-105002, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

Boris, J. P., and D. L. Book. 1973. Flux-corrected transport. I. SHASTA, A fluid transport algorithm that works. Journal of Computational Physics **11**.

Bornemisza, E., and R. Llanos. 1967. Sulfate movement, adsorption and desorption in three Costa Rica soils. Soil Science Society of America Proceedings **31**:356-360.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1992. Analytical Approximations For Nonlinear Adsorbing Solute Transport in Layered Soils. Journal of Contaminant Hydrology **10**:99-118.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1993a. Transport of Reacting Solute in a One-Dimensional, Chemically Heterogeneous Porous-Medium. Water Resources Research **29**:117-131.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1993b. Analytical approximation for nonlinear adsorbing solute transport and first-order degradation. Transport in Porous Media **11**:33-43.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1995. Dispersion of a Continuously Injected, Nonlinearly Adsorbing Solute in Chemically or Physically Heterogeneous Porous Formations. Journal of Contaminant Hydrology **18**:181-198.

Bosma, W. J. P., S. E. A. T. M. van der Zee, and C. J. van Duijn. 1996. Plume development of a nonlinearly adsorbing solute in heterogeneous porous formations. Water Resources Research **32**:1569-1584.

Brenner, H. 1980a. Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. **297**:81-133.

Brenner, H. 1980b. A general theory of Taylor dispersion phenomena. Physicochemical Hydrodynamics **1**:91-123.

Brooks, A. N., and T. J. R. Hughes. 1982. Streamline upwind/petrov-galerkin formulations for convection dominated flows with particular emphasis on the incompressible Navier Stokes equations. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering **32**:199-259.

Brusseau, M. L. 1994. Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. Reviews of Geophysics **32**:285-313.

Brusseau, M. L. 1995. The effect of nonlinear sorption on transformation of contaminants during transport in porous media. Journal of Contaminant Hydrology **17**:277-291.

Brusseau, M. L., R. E. Jessup, and P. S. C. Rao. 1991a. Nonequilibrium Sorption of Organic-Chemicals - Elucidation of Rate-Limiting Processes. Environmental Science & Technology **25**:134-142.

Brusseau, M. L., T. Larsen, and T. H. Christensen. 1991b. Rate-Limited Sorption and Nonequilibrium Transport of Organic- Chemicals in Low Organic-Carbon Aquifer Materials. Water Resources Research **27**:1137-1145.

Brusseau, M. L., and P. S. C. Rao. 1990. Modeling Solute Transport in Structured Soils: A Review. Geoderma **46**:169-192.

Burr, D. T., E. A. Sudicky, and R. L. Naff. 1994. Nonreactive and Reactive Solute Transport in 3-Dimensional Heterogeneous Porous-Media - Mean Displacement, Plume Spreading, and Uncertainty. Water Resources Research **30**:791-815.

Calvet, R., M. Tercé, and J. C. Arvien. 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 3. Caractéristiques générales de l'adsorption. Annales Agronomiques **31**:239-251.

Celia, M. A., I. Herrera, E. Bouloutas, and J. S. Kindred. 1989. A new numerical approach for the advective diffusive transport equation. Numerical Methods for Partial Differential Equations **5**:203-226.

Celia, M. A., T. F. Russel, I. Herrera, and R. E. Ewing. 1990. An Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for the advection-diffusion equation. Advances in Water Resources **13**:187-206.

Chen, C. J., and H. C. Chen. 1984. Finite analytic numerical method for unsteady two-dimensional Navier–Stokes equations. Journal of Computational Physics **53**:209–226.

Chen, J. P., J. T. Yoon, and S. Yiacoumi. 2003. Effects of Chemical and Physical Properties of Influent on Copper Sorption Onto Activated Carbon Fixed-Bed Columns. Carbon **41**:1640-1649.

Cheng, R. T., V. Casulli, and S. N. Milford. 1984. Eulerian-Lagrangian solution of the convectiondispersion equation in natural coordinates. Water Resources Research **20**:944-952.

Chin, D. A. 1997. An assessment of first-order stochastic dispersion theories in porous media. Journal of Hydrology **199**:53–73.

Chrysikopoulos, C. V., P. K. Kitanidis, and P. V. Roberts. 1992. Macrodispersion of sorbing solutes in heterogeneous porous formations with spatially periodic retardation factor and velocity field. Water Resources Research **28**:1517-1529.

Chrysikopoulos, C. V., P. V. Roberts, and P. K. Kitanidis. 1990. Analysis of One-Dimensional Solute Transport Through Porous- Media With Spatially-Variable Retardation Factor. Water Resources Research **26**:437-446.

Corapcioglu, M. Y., and P. Fedirchuk. 1999. Glass bead micromodel study of solute transport. Journal of Contaminant Hydrology **36**:209-230.

Cvetkovic, V., and G. Dagan. 1994. Transport of Kinetically Sorbing Solute By Steady Random Velocity in Heterogeneous Porous Formations. Journal of Fluid Mechanics **265**:189-215.

Cvetkovic, V. D. 1991. Mass Arrival of Reactive Solute in Single Fractures. Water Resources Research **27**:177-183.

Cvetkovic, V. D., and A. M. Shapiro. 1990. Mass Arrival of Sorptive Solute in Heterogeneous Porous-Media. Water Resources Research **26**:2057-2067.

Dagan, G. 1982. Stochastic Modeling of Groundwater-Flow By Unconditional and Conditional Probabilities .2. the Solute Transport. Water Resources Research **18**:835-848.

Dagan, G. 1984. Solute Transport in Heterogeneous Porous Formations. Journal of Fluid Mechanics **145**:151-177.

Dagan, G. 1986. Statistical-Theory of Groundwater-Flow and Transport - Pore to Laboratory, Laboratory to Formation, and Formation to Regional Scale. Water Resources Research **22**:S120-S134.

Dagan, G. 1987. Theory of Solute Transport By Groundwater. Annual Review of Fluid Mechanics **19**:183-215.

Dagan, G. 1988. Time-Dependent Macrodispersion For Solute Transport in Anisotropic Heterogeneous Aquifers. Water Resources Research **24**:1491-1500.

Dagan, G. 1989. Flow and Transport in Porous Formations. Springer Verlag.

Dagan, G., and V. Cvetkovic. 1993. Spatial Moments of a Kinetically Sorbing Solute Plume in a Heterogeneous Aquifer. Water Resources Research **29**:4053-4061.

Darcy, H. 1856. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Dalmont, Paris.

de Haan, F. A. M., S. E. A. T. M. van der Zee, and W. H. van Riemsdejk. 1987. The role of soil chemistry and soil physics in protecting soil quality and variability of sorption and transport of Cadmium as an example. Netherland Journal of Agricultural Science **35**:347-359.

De Josselin de Jong, G. 1958. Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits. Transactions, American Geophysical Union **39**:1-67.

de Marsily, G. 1994. Hydrogéologie. Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants. Ecole des Mines de Paris, Paris.

Domenico, P. A., and G. A. Robbins. 1985. A new method of contaminant plume analysis. Ground Water **23**:476-485.

Douglas, J., Jim, and T. F. Russel. 1982. Numerical methods for convection-dominated diffusion problem based on combining the method of characteristic with finite element or finite difference procedures. SIAM Journal on numerical analysis **19**:871- 885.

Douglas, J. J., F. Pereira, and L. M. Yeh. 2000. A locally conservative Eulerian-Lagrangian numerical method and its application to nonlinear transport in porous media. Computational Geosciences **4**:1-40.

Dykhne, A. M. 1971. Conductivity of a two-dimensional two-phase system. Soviet Physics JETP **32**:63-65.

Elnawawy, O. A., A. J. Valocchi, and A. M. Ougouag. 1990. The cell analytic numerical method for solution of the advection–dispersion equation: two-dimensional problems. Water Resources Research **26**:2705-2716.

Espinoza, C., and A. J. Valocchi. 1997. Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers. Water Resources Research **33**:2429-2445.

Fetter, C. W. 1993. Contaminant hydrogeology. Macmillan Publishing Company, New York.

Fetter, C. W. 2001. Applied Hydrogeology. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Fiori, A., and A. Bellin. 1999. Non-ergodic transport of kinetically sorbing solutes. Journal of Contaminant Hydrology **40**:201-219.

Fiskell, J. G. A., R. S. Mansell, H. M. Selim, and F. G. Martin. 1979. Kinetic behavior of phosphate sorption by acid, sandy soil. Journal of environmental quality **8**:579-584.

Freeze, R. A. 1975. A stochastic conceptual analysis of one-dimensional groundwater in nonuniform homogeneous media. Water Resources Research **11**:725-741.

Freeze, R. A., and J. A. Cherry. 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Freyberg, D. L. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer 2. Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. Water Resources Research **22**:2031-2046.

Fried, J. J. 1975. Groundwater Pollution. Elsevier, Amsterdam.

Garabedian, S. P., L. W. Gelhar, and M. A. Celia. 1988. Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory. Massachusetts Institute of Technology Report 315, Dept. of Civil Engineering, Ralph M. Parsons Laboratory, Hydrology and Water Resources Systems, Cambridge, Massachusetts.

Gaston, L. A., and M. A. Locke. 1994. Predicting alachlor mobility using batch sorption kinetic data. Soil Science **158**:345–354.

Gelhar, L. W. 1972. Aqueous Underground. Technology Review **74**:45.

Gelhar, L. W. 1986. Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. Water Resources Research **22**:S135-S145.

Gelhar, L. W., and C. L. Axness. 1983. 3-Dimensional Stochastic-Analysis of Macrodispersion in Aquifers. Water Resources Research **19**:161-180.

Gelhar, L. W., A. L. Gutjahr, and R. L. Naff. 1979. Stochastic-Analysis of Macrodispersion in a Stratified Aquifer. Water Resources Research **15**:1387-1397.

Gelhar, L. W., C. Welty, and K. R. Rehfeldt. 1992. A Critical-Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. Water Resources Research **28**:1955-1974.

Goltz, M. N., and P. V. Roberts. 1986. Interpreting organic solute data from a field experiment using physical nonequilibrium models. Journal of Contaminant Hydrology **1**:77-93.

Grundy, R. E., C. J. Van Duijn, and C. N. Dawson. 1994. Asymptotic profiles with finite mass in one-dimensional contaminant transport through porous media: the fast reaction case. Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics **47**:69-106.

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.

Harten, A. 1983. High Resolution Schemes for Hyperbolic Conservation Laws. Journal of Computational Physics **49**:357-393.

Harten, A., and s. Osher. 1987. Uniformly high-order accurate nonoscillatory schemes 1. SIAM Journal on numerical analysis **24**:279-309.

Hassan, A. E., J. H. Cushman, and J. W. Delleur. 1997. Monte Carlo studies of flow and transport in fractal conductivity fields: Comparison with stochastic perturbation theory. Water Resources Research **33**:2519-2534.

Hassan, A. E., J. H. Cushman, and J. W. Delleur. 1998. Significance of porosity variability to transport in heterogeneous porous media. Water Resources Research **34**:2249-2259.

Higgins, G. H. 1959. Evaluation of the Groundwater Contamination Hazard from Underground Nuclear Explosives. Journal of Geophysical Research **64**:1509-1519.

Huang, W. E., C. C. Smith, D. N. Lerner, S. F. Thornton, and A. Oram. 2002. Physical modelling of solute transport in porous media: evaluation of an imaging technique using UV excited fluorescent dye. Water Research **36**:1843-1853.

Hsu, K. C. 1999. A general method for obtaining analytical expressions for the first-order velocity covariance in heterogeneous porous media. Water Resources Research **35**.

Hsu, K. C. 2000. General first-order expressions for solute transport in two- and three-dimensional randomly heterogeneous porous media. Pages 91-104 *in* D. Z. a. C. L. Winter, editor. Theory, Modeling, and Field Investigation in Hydrogeology: A Special Volume in Honor of Shlomo P. Neuman's 60th Birthday. Geological Society of America, Boulder, Colorado.

Hu, B. X., F.-W. Deng, and J. H. Cushman. 1995. Nonlocal reactive transport with physical and chemical heterogeneity: linear nonequilibrium sorption with random Kd. Water Resources Research **31**:2239-2252.

Huang, H., and B. X. Hu. 2001. Nonlocal reactive transport in heterogeneous dual-porosity media with rate-limited sorption and interregional mass diffusion. Water Resources Research **37**:639-647.

Huyakorn, P. S., and G. F. Pinder. 1983. Computational Methods in Subsurface Flow. Academic Press.

Jaekel, U., A. Georgescu, and H. Vereecken. 1996. Asymptotic analysis of nonlinear equilibrium solute transport in porous media. Water Resources Research **32**:3093-3098.

Jaekel, U., and H. Vereecken. 2002. Transport of solutes undergoing a Freundlich type nonlinear and nonequilibrium adsorption process. Physical Review E **65**:041402-041402-041409.

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.

Jia, C., K. Shing, and Y. C. Yortsos. 1999. Visualization and Simulation of Non-Aqueous Phase Liquids Solubilization in Pore Networks. Journal of Contaminant Hydrology **35**:362-387.

Jussel, P., F. Stauffer, and T. Dracos. 1994. Transport modeling in heterogeneous aquifers: 2. Three-dimensional transport model and stochastic numerical tracer experiments. Water Resources Research **30**:1819–1831.

Kasnavia, T., D. Vu, and D. A. Sabatini. 1999. Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection. Ground Water **37**:376-381.

Keller, A. A., P. V. Roberts, and P. K. Kitanidis. 1995. Prediction of single phase transport parameters in a variable aperture fracture. Geophysical research letters **22**:1425-1428.

Khalili, A., J. Basu, and U. Pietrzyk. 1998. Flow visualization in porous media via Positron Emission Tomography. Physics of Fluids **10**:1031-1033.

Kinzelbach, W. 1988. The random walk method in pollutant transport simulation. Pages 227-246 *in* E. Custodio, A. Gurgui, and J. P. Lobo Ferreria, editors. Groundwater Flow and Quality Modelling. Reidel, Norwell, Massaschusset.

Klotz, D., K. P. Seiler, H. Moser, and F. Neumajer. 1980. Dispersivity and Velocity Relationship From Laboratory and Field Experiments. Journal of Hydrology **45**:16-184.

Konikow, L. F., and J. D. Bredehoeft. 1978. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. Pages chap. C2, 90 *in* Techniques of Water Resources Investigations. U.S. Geological Survey.

Landau, L. D., and E. M. Lifshitz. 1960. Electrodynamics of Continuous Media. Pergamon Press, Oxfor, UK.

Lee, Y.-M., and J. H. Ellis. 1997. Estimation and simulation of lognormal random fields. Computers & Geosciences **23**:19-31.

Leonard, B. P. 1979. A Stable and Accurate Convective Modeling procedure Based on Quadratic Upstream Interpolation. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. **19**:59-98.

Liu, C., J. E. Szecsody, J. M. Zachara, and W. P. Ball. 2000. Use of the generalized integral transform method for solving equations of solute transport in porous media. Advances in Water Resources **23**:483-492.

Mackay, D. M., D. L. Freyberg, P. V. Roberts, and J. A. Cherry. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer 1. Approach and overview of plume movement. Water Resources Research **22**:2017-2029.

Marcotte, D. 2003. http://geo.polymtl.ca/~marcotte/glq3401geo.html

Martin-Garin, A., J. P. Gaudet, L. Charlet, and X. Vitart. 2002. A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. Waste Management **22**:201-207.

Mas-Gallic, S. 1987. Contribution à l'analyse Numérique des méthodes particulaires. Thèse d'Etat. Université Paris VI, Paris.

Matheron, G. 1967. Eléments Pour une Théorie des milieux Poreux. Masson, Paris.

Matheron, G., and G. de Marsily. 1980. Is transport in porous media always diffusive?: A counter example. Water Resources Research **16**:901-917.

Michalak, A. M., and P. K. Kitanidis. 2000. Macroscopic behavior and random-walk particle tracking of kinetically sorbing solutes. Water Resources Research **36**:2133-2146.

Miller, K., and R. N. Miller. 1981. Moving Finite-Elements .1. SIAM Journal on numerical analysis **18**:1019-1032.

Mishra, A. K., A. Gutjahr, and H. Rajaram. 1999. Transport with spatially variable kinetic sorption: recursion formulation. Advances in Water Resources **22**:549-555.

Montemagno, C. D., and W. G. Gray. 1995. Photoluminescent Volumetric Imaging: A Technique for the Exploration of Multiphase Flow and Transport in Porous Media. Geophysical research letters **22**:425-428.

Moreno, L., and C.-F. Tsang. 1994. Flow channeling in strongly heterogeneous porous media: A numerical study. Water Resources Research **30**:1421-1430.

Mosé, R., P. Ackerer, P. Siegel, and G. Chavent. 1994. Application of the mixed hybrid finite element approximation in a groundwater flow model : luxury or necessity ? Water Resources Research **30**:3001-3012.

Nagano, K., T. Mochida, and K. Ochifuji. 2002. Influence of natural convection on forced horizontal flow in saturated porous media for aquifer thermal energy storage. Applied Thermal Engineering **22**:1299-1311.

Neuman, S. P., C. L. Winter, and C. M. Newman. 1987. Stochastic-Theory of Field-Scale Fickian Dispersion in Anisotropic Porous-Media. Water Resources Research **23**:453-466.

Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, M. T. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen. 1983. Modelling tritium and chloride-36 transport through an aggregated Oxisol. Water Resources Research **19**:691-700.

Ogata, A. 1964. Mathematics of dispersion with linear adsorption isotherm. Professional paper 411-H, US Geological Survey.

Ogata, A. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. Professional Paper 411-1, US Geological Survey.

Ogata, A., and R. B. Banks. 1961. A solution of differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Professional paper 411-A, US Geological Survey.

Oguma, K., and O. Yoshioka. 2002. Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes. Talanta **58**:1077-1087.

O'Neill, K. 1981. Highly efficient oscillation free solution of the transport-equation over long times and large spaces. Water Resources Research **17**:1665-1675.

Oswald, S., W. Kinzelbach, A. Greiner, and G. Brix. 1997. Observation of flow and transport processes in artificial porous media via magnetic resonance imaging in three dimensions. Geoderma **80**:417-429.

Parzen, E. 1962. On estimation of a probability density function and mode. Annals Mathematical Statistics **33**:1065-1076.

Perkins, T. K., and O. C. Johnson. 1963. A Review of Diffusion and Dispersion in PorousMedia. Society of Petroleum Engineers Journal **3**:70-84.

Pickens, J. F., and G. E. Grisak. 1981. Scale-Dependent Dispersion in a Stratified Granular Aquifer. Water Resources Research **17**:1191-1211.

Pignatello, J. J. 1990. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils: II. Mechanistic aspects. Environmental Toxicology and Chemistry **9**:1117-1126.

Prickett, G. F., T. G. Naymik, and C. G. Lonnquist. 1981. A random walk solute transport model for selected groundwater quality evaluations. Bulletin 65, Illinois State Water Survey, Department of Energy and Natural Resources, Champaign, Illinois.

Ptacek, C. J., and R. W. Gillham. 1992. Laboratory and Field-Measurements of Nonequilibrium Transport in the Borden Aquifer, Ontario, Canada. Journal of Contaminant Hydrology **10**:119-158.

Quinodoz, H. A. M., and A. J. Valocchi. 1993. Stochastic-Analysis of the Transport of Kinetically Sorbing Solutes in Aquifers With Randomly Heterogeneous Hydraulic Conductivity. Water Resources Research **29**:3227-3240.

Rajaram, H., and L. W. Gelhar. 1993a. Plume Scale-Dependent Dispersion in Heterogenous Aquifers .1. Lagrangian Analysis in a Stratified Aquifer. Water Resources Research **29**:3249-3260.

Rajaram, H., and L. W. Gelhar. 1993b. Plume Scale-Dependent Dispersion in Heterogeneous Aquifers .2. Eulerian Analysis and 3-Dimensional Aquifers. Water Resources Research **29**:3261-3276.

Rashidi, M., L. Peurrung, A. F. B. Tompson, and T. J. Kulp. 1996. Experimental analysis of pore-scale flow and transport in porous media. Advances in Water Resources **19**:163-180.

Reichle, R., W. Kinzelbach, and H. Kinzelbach. 1998. Effective parameters in heterogeneous and homogeneous transport models with kinetic sorption. Water Resources Research **34**:583-594.

Renard, P., and G. d. Marsily. 1997. Calculating equivalent permeability: a review. Advances in Water Resources **20**:253-278.

Roache, P. 1992. A flux-based modified method of characteristics. International Journal for Numerical Methods in Fluids **15**:1259-1275.

Robbins, G. A. 1989. Methods for Determining Transverse Dispersion Coefficients of Porous Media in Laboratory Column Experiments. Water Resources Research **25**:1249-1258.

Roberts, P. V., M. N. Goltz, and D. M. Mackay. 1986. A Natural Gradient Experiment On Solute Transport in a Sand Aquifer .3. Retardation Estimates and Mass Balances For Organic Solutes. Water Resources Research **22**:2047-2058.

Robin, M. J. L., E. A. Sudicky, R. W. Gillham, and R. G. Kachanoski. 1991. Spatial variability of strontium distribution coefficients and their correlation with hydraulic conductivity in the CFB Borden aquifer. Water Resources Research **27**:2619-2632.

Rubin, J. 1983. Transport of reacting solutes in porous media: Relationship between mathematical nature of problem formation and chemical nature of reactions. Water Resources Research **19**:1231-1252.

Rubin, Y. 1990. Stochastic Modeling of Macrodispersion in Heterogeneous Porous- Media. Water Resources Research **26**:133-141.

Rubin, Y., M. A. Cushey, and A. Wilson. 1997. The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements. Water Resources Research **33**:2465-2481.

Russel, T. F., and M. F. Wheeler. 1983. Finite element and finite difference methods for continuous flow in porous media. Pages 35-106 *in* R. E. Ewing, editor. The Mathematics of Reservoir Simulation. Society for Industrial and Applied Mathematics.

Ruthveb, D. M. 1984. Principle of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York.

Saad, Y. 1996. Iterative Methods for Sparse Linear Systems. PWS Publishing Company.

Sanchez-Vila, X., and Y. Rubin. 2003. Travel time moments for sorbing solutes in heterogeneous domains under nonuniform flow conditions. Water Resources Research **39**:art. no.-1086.

Sauty, J.-P. 1980. An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers. Water Resources Research **16**:145-158.

Scheidegger, A. E. 1961. General theory of dispersion in porous media. Journal of Geophysical Research **66**:3273-3278.

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.

Selroos, J. O., and V. Cvetkovic. 1992. Modeling Solute Advection Coupled With Sorption Kinetics in Heterogeneous Formations. Water Resources Research **28**:1271-1278.

Senesi, N., G. Brunetti, P. La Cava, and T. M. Miano. 1994. Adsorption of Alachlor by humic acids from sewage sludges and amenden and non-amended soils. Soil Science **157**:176–184.

Serrano, S. E. 2003. Propagation of nonlinear reactive contaminants in porous media. Water Resources Research **39**:1228.

Severino, G., G. Dagan, and C. J. van Duijn. 2000. A note on transport of a pulse of nonlinearly reactive solute in a heterogeneous formation. Computational Geosciences **4**:275-286.

Sheng, D., and D. W. Smith. 1999. Analytic solutions to the advective contaminant transport equation with non-linear sorption. International Journal for numerical and analytical methods in geomechanics **23**:853-879.

Simon, W., P. Reichert, and C. Hinz. 1997. Properties of exact and approximate traveling wave solutions for transport with nonlinear and nonequilibrium sorption. Water Resources Research **33**:1139-1147.

Smith, L., and F. W. Schwartz. 1980. Mass transport: 1, A stochastic analysis of macroscopic dispersion. Water Resources Research **16**:303-313.

Srivastava, R., and M. L. Brusseau. 1996. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. Numerical model development and moments analysis. Journal of Contaminant Hydrology **24**:117-143.

Sugita, F., and R. W. Gillham. 1995a. Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves 2. Pore network analysis. Water Resources Research **31**:113-119.

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.

Sudicky, E. A. 1990. The Laplace transform Galerkin technique for efficient time-continuous solution of solute transport in double-porosity media. Geoderma **46**:209-232.

Sun, N.-Z. 1996. Mathematical Modeling of Groundwater Pollution. Springer Verlag, New York.

Sun, N.-Z. 1999. A finite cell method for simulating the mass transport process in porous media. Water Resources Research **35**:3649-3662.

Taylor, G. I. 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proceeding Proceedings of the Royal Society of London Series A. - Mathematical Physical and Engineering Sciences **219**:186-203.

Tompson, A. F. B. 1993. Numerical simulation of chemical migration in physically and chemically heterogeneous porous media. Water Resources Research **29**:3709-3726.

Tompson, A. F. B., and L. W. Gelhar. 1990. Numerical-Simulation of Solute Transport in 3-Dimensional, Randomly Heterogeneous Porous-Media. Water Resources Research **26**:2541-2562.

Tompson, A. F. B., and K. J. Jackson. 1996. Reactive transport in heterogeneous systems: an overview. Pages 269-310 *in* P. C. Lichtner, C. I. Steefel, and E. H. Oelkers, editors. Reactive transport in porous media. Reviews in Mineralogy 34. Mineralogical Society of America.

Trémillion, B. 1993. Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Tome 1. Masson, Paris.

Valocchi, A. J. 1989. Spatial Moment Analysis of the Transport of Kinetically Adsorbing Solutes Through Stratified Aquifers. Water Resources Research **25**:273-279.

Valocchi, A. J., and H. A. M. Quinodoz. 1989. Application of the random walk method to simulate the transport of kinetically adsorbing solutes. Pages 35-42 *in* L. M. Abriola, editor. Groundwater Contamination. IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, England.

Van der Zee, S. E. A. T. M. 1990. Analytical Traveling-Wave Solutions For Transport With Nonlinear and Nonequilibrium Adsorption. Water Resources Research **26**:2563-2578.

Van der Zee, S. E. A. T. M., and W. H. Van Riemsdijk. 1987. Transport of Reactive Solute in Spatially-Variable Soil Systems. Water Resources Research **23**:2059-2069.

Van Duijn, C. J., and P. Knabner. 1992. Traveling Waves in the Transport of Reactive Solutes Through Porous-Media - Adsorption and Binary Ion-Exchange .2. Transport in Porous Media **8**:199-225.

Van Duijn, C. J., P. Knabner, and S. E. A. T. M. Van der Zee. 1993. Traveling Waves During the Transport of Reactive Solute in Porous-Media - Combination of Langmuir and Freundlich Isotherms. Advances in Water Resources **16**:97-105.

Van Genuchten, M. T. 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. Journal of Hydrology **49**:213-233.

Van As, H., and D. van Dusschoten. 1997. NMR methods for imaging of transport processes in micro-porous systems. Geoderma **80**:389-403.

Van Kooten, J. J. A. 1996. A method to solve the advection-dispersion equation with a kinetic adsorption isotherm. Advances in Water Resources **19**:193-206.

Vereecken, H., U. Jaekel, O. Esser, and O. Nitzsche. 1999a. Solute transport analysis of bromide, uranin and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment. Journal of Contaminant Hydrology **39**:7-34.

Vereecken, H., U. Jaekel, and A. Georgescu. 1999b. Asymptotic analysis of solute transport with linear nonequilibrium sorption in porous media. Transport in Porous Media **36**:189-210.

Vereecken, H., U. Jaekel, and H. Schwarze. 2002. Analysis of the long-term behavior of solute transport with nonlinear equilibrium sorption using breakthrough curves and temporal moments. Journal of Contaminant Hydrology **56**:271-294.

Vermeulen, T., and N. K. Hiester. 1952. Ion-Exchange Chromatography of Trace Components - a Design Theory. Industrial and Engineering Chemistry **44**:636-651.

Wagner, G. 1996. Invasion percolation in two and three dimensions. Site internet : http://www.fys.uio.no/faststoff/coop/cop92/node40.html

Wang, C. C., N.-Z. Sun, and W. W-G. Yeh. 1986. An Upstream Weighted Multiple Cell Balance Finite Element Method for Solving 3-D Convection-Dispersion Equations. Water Resources Research **22**:1575-1589.

Wang, D.-C., and A. Khalili. 2002. Flow visualization and quantitative measurements inside porous media by particle image velocimetry. Optical Technology and Processing For Fluids and Solids Diagnostics SPIE-Beijing, **074**:1-7.

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.

Wilson, J. L., and P. G. Miller. 1978. Two-dimensional plume in uniform ground-water flow. ASCE Journal of the Hydraulics Division **104**:503–514.

Xu, L., and M. L. Brusseau. 1996. Semi-Analytical Solution for Solute Transport in Porous Media with Multiple Spatially Variable Reaction Processes. Water Resources Research **32**:1985-1991.

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.

Yang, D. 1992. A characteristic mixed method with dynamic finite element space for convection-dominated diffusion problems. Journal of Computational and Applied Mathematics **43**:343-353.

Yang, R. T. 1987. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, London.

Yeh, G. T. 1990. A Lagrangian-Eulerian method with zoomable hidden fine-mesh approach to solving advection-dispersion equations. Water Resources Research **26**:1133-1144.

Zalesak, S. 1979. Fully Multidimensional Flux-corrected Transport Algorithms for Fluids. Journal of Computational Physics **31**:335-362.

Zheng, C. 1990. MT3D: A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. U.S. Environmental Protection Agency, Ada, OK.