

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES

UMR CNRS 7507

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

Spécialité : Mécanique des fluides

Par

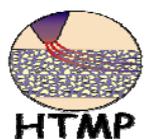
**Marwan FAHS**

**MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF**

**MULTICOMPOSANTS EN MILIEU POREUX SATURE**

Soutenue le 31 mai 2007 devant le jury constitué de :

MM.	ACKERER Philippe	Directeur de Thèse
	SONNENDRUCKER Eric	Rapporteur interne
	DELAY Frédéric	Rapporteur externe
	CARRERA Jésus	Rapporteur externe
	YOUNES Anis	Examineur
	LOTH Laurent	Membre invité



## AVANT-PROPOS

*Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides et des solides de Strasbourg, UMR CNRS-ULP 7507, au sein de l'UTR Hydrologie et Transfert en Milieu Poreux.*

*Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, Philippe ACKERER, directeur de recherche au CNRS de m'avoir confié ce travail, pour son soutien et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse. Je tiens également à remercier, M. Anis YOUNES, chargé de recherche au CNRS qui est pour moi un co-directeur exemplaire.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à Mr Frédéric DELAY, président du jury et rapporteur de cette thèse. Je suis extrêmement reconnaissant envers Mr Jésus CARRERA et Mr Eric SONNENDRUCKER, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie aussi Mr Laurent LOTH l'examineur de ce travail.*

*Parmi les personnes que je voudrais associer à mes travaux, figurent également Mr. Jérôme CARRAYROU et Mr François LEHMANN Maîtres de Conférences à l'ULP. Merci à eux d'avoir partagé leurs idées et expériences.*

*Je pense aussi aux collègues et amis qui m'ont accompagné durant ce travail : Ahmed Selim, Hussein Beydoun, Mohammed et Taef Hayek, Charbel Pierre El-Souedy, Hassan Fahs., Benjamin Belfort, Vincent Fontaine.*

*Enfin, mes dernières pensées vont à mes parents, ma femme, ma famille, mes amis l'ensemble du personnel du laboratoire.*

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1</b>	<b>11</b>
<b>Formulation Générale des Equations de Transport Réactif en Milieu Poreux Saturé</b>	
<b>1.1 L'opérateur de chimie</b>	<b>12</b>
1.1.1 Réaction à l'équilibre thermodynamique	13
<i>Définition des espèces et des composants</i>	13
<i>Loi de conservation de la matière</i>	14
<i>Loi d'action de masse</i>	16
1.1.2 Réaction cinétique	18
<i>Loi cinétique pour les réactions élémentaires</i>	18
<i>Loi cinétique pour la croissance bactérienne</i>	19
<i>Loi cinétique pour la réaction de dissolution</i>	20
<i>Transfert de masse entre deux phases</i>	20
<b>1.2 L'opérateur de transport</b>	<b>22</b>
1.2.1 Loi de Darcy	22
1.2.2 Equation de continuité du fluide	24
1.2.3 Equation de transport en milieu poreux saturé	26
1.2.4 Transport multicomposant	29
<i>Equilibre thermodynamique</i>	29
<i>Cinétique</i>	31
<b>1.3 Conclusion</b>	<b>31</b>
<b>Chapitre 2</b>	<b>33</b>
<b>Avantage de l'approche de substitution directe pour la modélisation de transport réactif à l'équilibre thermodynamique</b>	
<b>2.1 Introduction</b>	<b>34</b>
<b>2.2. L'approche de substitution directe (DSA)</b>	<b>41</b>
2.2.1 La formulation DSA-DS	42

<i>Discrétisation des équations de transport</i>	42
<i>Substitution des équations de la chimie</i>	43
<i>Calcul de la matrice Jacobienne</i>	44
<i>Code TR-DSA-DS</i>	45
2.2.2 La formulation DSA-SD	47
<i>Substitution des équations de chimie dans les équations de transport</i>	47
<i>Discrétisation des équations de transport</i>	48
<i>Calcul de la matrice Jacobienne</i>	50
<i>Code TR-DSA-SD</i>	50
<b>2.3 L'approche DAE (Differential algebraic equations)</b>	50
2.3.1 Discrétisation spatiale des équations de transport	51
2.3.2 Substitution de la loi de conservation de la matière	52
2.3.3 Couplage avec les lois d'action de masse	53
2.3.4 Calcul de la matrice Jacobienne	54
2.3.5 Code TR-DAE	55
<b>2.4 L'approche séquentielle non itérative (SNIA)</b>	55
2.4.1 Résolution des équations de transport	55
2.4.2 Résolution des équations de chimie	56
<i>La méthode de Newton-Raphson</i>	57
<i>La méthode des fractions continues positives</i>	57
2.4.3 Code SPECY-NI (Non Itérative)	60
<b>2.5 L'approche séquentielle itérative (SIA)</b>	62
2.5.1 Code SPECY-I (Itérative)	64
<b>2.6 Traitement des réactions de précipitation/dissolution</b>	64
<b>2.7 Résolution des systèmes linéaires</b>	65
<b>2.8 Définition des cas tests</b>	66
2.8.1 Le cas test 1: Interactions entre métaux et Ligands	66
2.8.2 Le cas test 2: échange d'ions (Valocchi et al., 1981)	67
2.8.3 Le cas test 3: La migration du strontium à travers d'un sol argilo-calcaire	69
<b>2.9 Etude comparative</b>	70
2.9.1 Simulation du premier cas test	70
<i>Comparaison DSA-DS et DSA-SD</i>	71
<i>Comparaison de DSA-DS et DAE</i>	73
<i>Comparaison de DSA-DS et SNIA</i>	74
2.9.2 Simulation du deuxième cas test	74
<i>Comparaison DSA-DS et DSA-SD</i>	75
<i>Comparaison DSA et DAE</i>	76

<i>Comparaison DSA et SIA</i>	76
<i>Comparaison DSA et SNIA</i>	78
2.9.3 Simulation du troisième cas test	80
<i>Comparaison de DSA et DAE</i>	80
<i>Comparaison de DSA et SIA</i>	81
<i>Comparaison de DSA et SNIA</i>	81
<b>2.10 Conclusion</b>	<b>82</b>
<b>Chapitre 3</b>	<b>84</b>
<b>Les méthodes ELLAM pour la modélisation du transport en milieu poreux saturé</b>	
<b>3.1 Introduction</b>	<b>84</b>
<b>3.2 Equation de transport linéaire en milieu poreux saturé</b>	<b>89</b>
<b>3.3 Les méthodes ELLAM pour la résolution de l'équation d'advection dispersion</b>	<b>90</b>
3.3.1 Discrétisation du domaine	90
3.3.2 Définition des fonctions test	91
3.3.3 Écriture variationnelle de la méthode ELLAM	92
3.3.4 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n+1)	95
<i>La méthode FE-ELLAM</i>	95
<i>La méthode FV-ELLAM</i>	96
3.3.5 Calcul de l'intégrale d'échange par dispersion	97
<i>La méthode FE-ELLAM</i>	97
<i>La méthode FV-ELLAM</i>	97
3.3.6 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)	98
<i>Approche backward-tracking</i>	99
<i>Approche forward-tracking</i>	101
3.3.7 Calcul de la masse entrante	102
<i>Approche backward-tracking</i>	104
<i>Approche forward-tracking</i>	105
3.3.8 Calcul de l'intégrale de la masse sortante	106
<b>3.4 Les Problèmes numériques des ELLAM</b>	<b>109</b>
3.4.1 Les oscillations non physiques avec les ELLAM	109
<i>Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)</i>	109
<i>Choix des fonctions test</i>	110
<i>Utilisation de la matrice masse consistante</i>	112
3.4.2 La diffusion numérique avec les ELLAM	113

<i>Diffusion numérique introduite par les interpolations</i>	113
<i>Diffusion numérique introduite par la condensation de masse</i>	114
<b>3.5 Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>Chapitre 4</b>	<b>118</b>
<b>La méthode ELLAM pour la modélisation de transport réactif en milieu poreux saturé</b>	
<b>4.1 Introduction</b>	<b>118</b>
<b>4.2 Le schéma ELLAM avec maillage mobile pour la modélisation du transport réactif</b>	<b>120</b>
4.2.1 Les équations de transport avec biodégradation	120
4.2.2 Le schéma DSA_ELLAM avec maillage mobile	121
<i>La formulation variationnelle</i>	122
<i>Le maillage mobile</i>	123
<i>Tracking</i>	124
<i>Définition des fonctions test</i>	125
<i>Evaluation des intégrales</i>	126
<i>Le système final</i>	128
<i>Linéarisation du système final</i>	132
<i>Algorithme DSA_ELLAM</i>	132
4.2.3 Couplage ELLAM avec SNIA (SNIA_ELLAM)	133
4.2.4 Etude comparative	134
<b>4.3 Le nouveau schéma ELLAM avec maillage fixe</b>	<b>144</b>
4.3.1 Le cas du transport avec sorption à l'équilibre	144
4.3.2 La formulation variationnelle	145
4.3.3 Calcul des intégrales de la formulation variationnelle	146
<i>Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n+1)</i>	146
<i>Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)</i>	148
4.3.4 Linéarisation	153
4.3.5 Le tracking	153
4.3.6 Efficacité de schéma New_ELLAM	154

<b>Conclusion générale</b>	<b>170</b>
<b>Annexes</b>	<b>173</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>180</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>191</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>193</b>

# Introduction

Le transport de solutés réactifs dans les aquifères fait souvent intervenir plusieurs espèces suivant différents processus physiques (advection, dispersion, diffusion moléculaire, filtration, etc....), chimiques (décroissance radioactive, sorption, précipitation/dissolution, oxydoréduction, complexation, etc....) voire biologiques (biodégradation et Biotransformation). Ces processus sont souvent complexes et interdépendants. Le milieu souterrain étant difficile d'accès, la modélisation constitue, tant du point de vue technique qu'économique, l'outil le mieux adapté à la compréhension et à la prévision du devenir du contaminant dans les eaux souterraines.

Pour ce faire, le modèle doit donc prendre en compte les processus physiques à travers les équations de conservation de la masse (équations aux dérivées partielles) ainsi que les processus chimiques à travers les lois d'action de la masse (équations algébriques non linéaires) pour les réactions à l'équilibre thermodynamique et les lois cinétiques (équations différentielles ordinaires) pour les réactions cinétiques. Ces équations sont couplées et peuvent être résolues (*i*) séquentiellement avec l'approche de séparation d'opérateurs ou (*ii*) simultanément avec l'approche globale (GA).

Avec (OS) il s'agit de résoudre séparément chacun des opérateurs: transport et chimie. Cette approche est plus rapide et moins gourmande en place mémoire. Elle offre une grande souplesse et permet de mettre en œuvre des techniques spécifiques pour résoudre efficacement chaque opérateur. En contrepartie, elle introduit des erreurs intrinsèques dues à la séparation d'opérateurs. Pour (OS) on distingue l'approche séquentielle itérative (SIA) et l'approche séquentielle non itérative (SNIA). La différence entre ces deux approches est que la première itère entre les deux opérateurs jusqu'à la convergence alors que la deuxième n'itère pas.

L'approche globale, quant à elle, nécessite la résolution d'un seul système décrivant en même temps l'ensemble des processus. Elle est réputée être gourmande en moyens informatiques et plus difficile à mettre en œuvre. Elle n'introduit cependant aucune erreur intrinsèque de séparation d'opérateurs. Avec (GA) on distingue l'approche de substitution directe (DSA) et l'approche différentielle algébrique (DAE). La différence entre DSA et DAE est que la première consiste à substituer les équations non linéaires de chimie dans les équations de transport et à résoudre le système résultant, alors que la deuxième consiste à résoudre un grand système sans la substitution des équations non linéaires de chimie.

Les premiers travaux de modélisation de transport réactif (Yeh & Tripathi, 1989) ont montré la supériorité de l'approche (OS) par rapport à l'approche (GA). Des travaux récents (Valocchi & Malmstead, 1992, Kaluarachchi & Morshed, 1995, Barry *et al.*, 1996, 1997; Carrayrou *et al.*, 2004) ont cependant mis en évidence la faiblesse de l'approche (OS) dans certaines configurations à cause des erreurs de séparation d'opérateurs. Ainsi, depuis peu de temps plusieurs travaux ont montré que dans certains cas GA devient plus efficace que OS (Saaltink *et al.*, 2001).

La première partie de ce travail est consacrée aux approches de couplage (transport-chimie) dans le cas du transport réactif multicomposant à l'équilibre thermodynamique. Les deux approches OS et GA sont étudiées dans différentes configurations chimie-transport et une étude comparative des différentes formulations de ces approches est réalisée. Pour ce faire, on a développé trois codes de calcul pour les formulations de l'approche globale et on a utilisé deux codes de calcul développés au laboratoire pour les formulations de l'approche OS.

Afin d'éviter l'inconvénient majeur de l'approche (GA), à savoir son coût élevé en temps de calcul, on a développé des nouveaux modèles de calcul robustes et efficaces. Ces modèles utilisent la méthode de Newton-Raphson pour la linéarisation des équations. Les systèmes linéaires résultants sont résolus à l'aide de nouvelles méthodes directes pour la résolution des systèmes d'équations. Ces nouvelles méthodes se sont avérées nettement plus rapides que les meilleures méthodes itératives. De plus, ces méthodes sont bien adaptées pour nos matrices non-symétriques (les matrices Jacobiennes). De même pour la gestion des pas de temps, on a utilisé une procédure de pas de temps adaptatif basée sur le nombre des itérations.

Par ailleurs, l'approche (OS) standard est une approche non itérative qui ne permet pas la gestion du pas de temps. Elle peut donc introduire des erreurs de séparation importantes pour de grands pas de temps. Pour éviter ce problème, nous utilisons un nouveau schéma de pas de temps adaptatif, basé sur un calcul à posteriori de l'erreur. Ce nouveau schéma permet de contrôler l'erreur de séparation et d'utiliser de grands pas de temps quand cette erreur est faible.

Dans la deuxième partie de ce travail, on a utilisé la méthode EL-LAM (Eulerian-Lagrangian localized adjoint method) pour la modélisation du transport réactif. En effet, la plupart des modèles existants utilisent une méthode Eulériennes pour la résolution de l'opérateur de

transport. Or, il est connu que les équations de transport génèrent souvent des oscillations non physiques ou de la diffusion numérique dans les régions où la nature hyperbolique de l'équation devient prépondérante. Afin d'éviter ces problèmes, les méthodes Eulériennes classiques imposent des contraintes de discrétisation spatiale et temporelle liées au nombre de Péclet de maille et au nombre de Courant (CFL). Ces contraintes sont rarement respectées, elles induisent souvent des discrétisations très fines en espace et en temps et par conséquent des temps de calculs prohibitifs. Afin de remédier à ces problèmes, une nouvelle méthode a vu le jour au début des années 1990, la méthode ELLAM. Cette méthode utilise un traitement Lagrangien pour la résolution de l'équation de convection et Eulérien pour la résolution de la dispersion. L'idée de base de cette méthode consiste à choisir des fonctions test qui dépendent à la fois de l'espace et du temps. Contrairement aux autres méthodes Eulériennes-Lagrangiennes, la méthode ELLAM est conservative et permet de traiter rigoureusement toutes les conditions aux limites.

La méthode ELLAM a été testée par plusieurs auteurs pour les problèmes de transport linéaire et les résultats sont très encourageants.

L'objectif principal de cette deuxième partie de travail est de développer et d'évaluer les potentialités de ces méthodes ELLAM pour la résolution des équations décrivant le transport réactif multi-espèces.

Dans la première étape de ce travail, nous avons utilisé le schéma ELLAM sur maillage mobile (Younes, 2004) qui permet d'éviter le problème de diffusion numérique des ELLAM standard. Ainsi le schéma ELLAM sur maillage mobile est combiné avec une approche globale (DSA) et une approche de séparation d'opérateurs (SNIA). Ceci a permis d'évaluer les performances du schéma ELLAM sur maillage mobile pour le transport réactif et de comparer DSA et SNIA, pour la première fois, sans aucune contrainte sur le pas temps.

Les résultats de notre étude montrent que SNIA\_ELLAM est très performante pour le transport avec des réactions cinétiques. Dans le cas des réactions à l'équilibre, SNIA\_ELLAM introduit une erreur importante et DSA\_ELLAM devient préférable.

Dans une deuxième étape, on a pu éviter le problème de diffusion numérique des ELLAM standards grâce à une nouvelle formulation (New\_ELLAM) sur maillage fixe. Avec cette formulation, on garde les mêmes caractéristiques le long de la simulation. Les concentrations aux pieds des caractéristiques sont mises à jour à la fin de chaque pas de temps en interpolant seulement les variations de concentration dues au processus de dispersion. Cette nouvelle formulation a

été testée sur les cas de transport linéaire et non linéaire. Elle a également été comparée à une autre approche proposée par Russell & Binning (2004) qui utilise une procédure locale de condensation de masse afin de limiter la diffusion numérique.

Les résultats obtenus montrent que pour les cas du transport linéaire et non linéaire, le nouveau schéma (New\_ELLAM) permet de minimiser la diffusion numérique introduite par la méthode ELLAM standard avec des petits pas de temps.

# Chapitre 1

## Formulation Générale des Equations de Transport Réactif en Milieu Poreux Saturé

### 1.1 L'opérateur de chimie

#### 1.1.1 Réaction à l'équilibre thermodynamique

*Définition des espèces et des composants*

*Loi de conservation de la matière*

*Loi d'action de masse*

#### 1.1.2 Réaction cinétique

*Loi cinétique pour les réactions élémentaires*

*Loi cinétique pour la croissance bactérienne*

*Loi cinétique pour la réaction de dissolution*

*Transfert de masse entre deux phases (cinétique de sorption)*

### 1.2 L'opérateur de transport

#### 1.2.1 Loi de Darcy

#### 1.2.2 Equation de continuité du fluide

#### 1.2.3 Equation de transport en milieu poreux saturé

#### 1.2.4 Transport multicomposants

*Equilibre thermodynamique*

*Cinétique*

### 1.3 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous allons rappeler les équations de base qui décrivent le transfert de soluté réactif dans un milieu poreux saturé en supposant que ce milieu est indéformable (la porosité est constante au cours du temps).

Les phénomènes de transfert de masse en milieu poreux saturé sont influencés par un grand nombre de processus physiques, chimiques et biologiques. Ces processus complexes et interdépendants sont généralement regroupés dans deux opérateurs (chimie et transport).

L'opérateur de chimie permet de décrire les différents processus chimiques et biologiques qui peuvent se produire lors du transport de soluté réactif dans un milieu aquatique naturel, tels que les réactions aqueuses, les réactions de sorption, les réactions de précipitation/dissolution, l'oxydoréduction, les réactions de complexation, la décroissance radioactive, la croissance bactérienne, la biodégradation et la biotransformation etc.... Ces phénomènes sont modélisés par des

systemes d'équations différentielles ordinaires et/ou d'équations algébriques non-linéaires.

L'opérateur de transport décrit les processus physiques tel que la convection, la dispersion cinématique la diffusion moléculaire. Ces phénomènes sont modélisés par l'équation d'advection-dispersion (ou bien l'équation de transport) qui est une équation aux dérivées partielles. La résolution de cette équation nécessite la connaissance au préalable du champ de vitesse dans le domaine. Le vecteur vitesse peut être obtenu par la résolution des systèmes d'écoulement formés par deux équations aux dérivées partielles que sont l'équation de Darcy et l'équation de continuité.

## 1.1 L'opérateur de chimie

Les processus chimiques et biologiques qui peuvent se produire dans des milieux aquatiques sont caractérisés par une très grande diversité. De nombreux critères de classement ont été proposés pour ordonner ces processus multiples (Rubin, 1983). L'un de ces critères de classement est la vitesse de réaction. Il est important de distinguer entre les réactions «insuffisamment rapides» et les réactions «suffisamment rapides». Pour ces dernières réactions, la vitesse est rapide par rapport à la vitesse de transport, de sorte que l'équilibre chimique local puisse être assumé à chaque point du système (réaction à l'équilibre thermodynamique). Par ailleurs, l'équilibre local ne peut pas être assuré pour les réactions insuffisamment rapides et des lois cinétiques doivent être appliquées pour représenter les processus réels (réactions cinétiques). Les phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique sont modélisés par des équations algébriques non linéaires alors que la chimie cinétique est gérée par des équations différentielles ordinaires. Ainsi, la résolution de ces deux types d'équations nécessite deux approches différentes. Un autre critère de classement des réactions chimiques est le nombre de phases mises en jeu. 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 (réactions acide/base, complexation, oxydoréductions abiotiques en phase aqueuse, décroissance radioactive 1<sup>er</sup> ordre, hydrolyse 1<sup>er</sup> ordre et biodégradation) ou hétérogènes lorsque les espèces réactives proviennent d'au moins deux phases différentes (sorption et précipitation/dissolution). Les réactions hétérogènes sont parfois plus complexes à modéliser que les réactions homogènes mais les deux types de réactions nécessitent la même approche de résolution. Il existe encore d'autres types de distinction (Rubin, 1983), mais la classification suivant la vitesse de réaction est retenue dans ce travail. En fait, cette classification nous semble satisfaisante car elle permet de classer les réactions chimiques entre elles et d'y associer des types de formulations mathématiques.

### 1.1.1 Réaction à l'équilibre thermodynamique

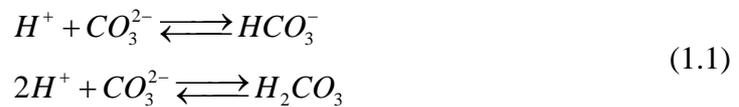
L'équilibre thermodynamique est un domaine privilégié de l'étude des phénomènes chimiques dans les milieux poreux, il constitue l'hypothèse la plus largement utilisée. A l'équilibre thermodynamique, la vitesse de réaction est suffisamment importante pour être raisonnablement considérée comme infinie. Ce type de réactions est dit réversible (c-à-d les produits peuvent être convertis en réactifs dans des conditions appropriées). Une réaction chimique à l'équilibre thermodynamique est caractérisée par une enthalpie libre ( $\Delta G^0$  ou Energie de Gibbs) minimum. L'hypothèse de l'équilibre permet de réduire et de simplifier le système chimique en utilisant les espèces et les composants.

#### *Définition des espèces et des composants*

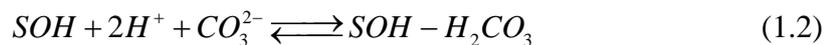
Afin de décrire le système chimique multiespèces à l'équilibre thermodynamique, la plupart des modélisateurs (Westall *et al.*, 1976; Cederberg *et al.*, 1985; van der Lee, 1997; Parkhurst & Appello, 1999; Saaltink *et al.*, 2001; Carayrou, 2001) utilisent la définition des espèces et des composants.

Pour illustrer cette définition, le cas d'une contamination par  $CaCO_3$  (voir Shen & Nilolaidis, 1997) avec une réaction de sorption par un site de surface  $SOH$  est présenté. Le système contient: cinq espèces aqueuses ( $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ), deux espèces de sorption ( $SOH$ ,  $SOH - H_2CO_3$ ) et une espèce de précipitation/dissolution ( $CaCO_3$ ). Parmi ces espèces, les composants sont choisis, pour former un système générateur de l'ensemble des espèces. Dans notre cas, le système générateur est formé par trois composants aqueux ( $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) et un composant de sorption  $SOH$ . Il est possible d'écrire la réaction de formation de chaque espèce par une combinaison linéaire des composants.

Les réactions de formation des espèces aqueuses:



La réaction de formation de l'espèce de sorption:

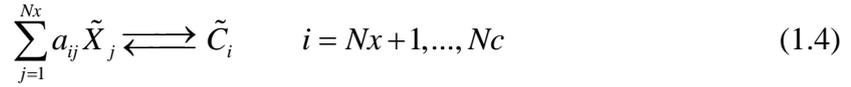


La réaction de formation de l'espèce de précipitation/dissolution:

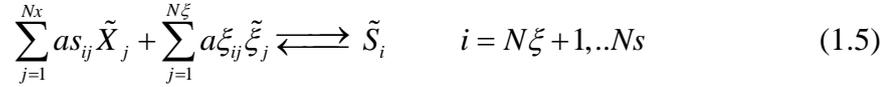


Pour généraliser, considérons un système chimique formé par  $Nc$  espèces aqueuses  $\tilde{C}_{i(i=1, Nc)}$ ,  $Ns$  espèces de sorption  $\tilde{S}_{i(i=1, Ns)}$  et  $Np$  espèces de précipitation  $\tilde{C}p_{i(i=1, Np)}$ . Parmi les espèces  $\tilde{C}_i$  (resp.  $\tilde{S}_i$ ), on choisit  $Nx$  composants aqueux  $\tilde{X}_{j(j=1, Nx)}$  (resp.  $N\xi$  composants de sorption  $\tilde{\xi}_{j(j=1, N\xi)}$ ) pour que chaque espèce chimique puisse s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de ces composants. Les composants  $\tilde{X}_j$  et  $\tilde{\xi}_j$  forment ainsi un système libre et générateur de l'ensemble des espèces. On peut alors écrire les réactions chimiques sous les formes suivantes:

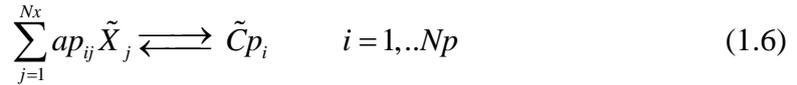
- Les réactions aqueuses:



- Les réactions de sorption:



- Les réactions de précipitation/dissolution:



$a_{ij}$ ,  $as_{ij}$ ,  $a\xi_{ij}$  et  $ap_{ij}$  étant les coefficients stœchiométriques. Le nombre de composants servant à décrire un système chimique est égal à la différence entre le nombre d'espèces et le nombre de réactions.

#### *Loi de conservation de la matière*

La loi de conservation de la matière permet de calculer la concentration totale pour chaque composant. Cette concentration est définie par la somme des concentrations de toutes les espèces qui contiennent ce composant. Par exemple, dans le cas de contamination par  $CaCO_3$ , les concentrations totales des composants sont données par:

$$\begin{aligned}
Total(H^+) &= T_{H^+} = \\
&\quad [H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] + [SOH] + 3[SOH - H_2CO_3] \\
Total(Ca^{2+}) &= T_{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}] + [CaCO_3] \\
Total(CO_3^{2-}) &= T_{CO_3^{2-}} = \\
&\quad [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [SOH - H_2CO_3] + [CaCO_3] \\
Total(SOH) &= T_{SOH} = [SOH] + [SOH - H_2CO_3]
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Avec  $[H^+]$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[CO_3^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[H_2CO_3]$ ,  $[SOH]$ ,  $[SOH - H_2CO_3]$  et  $[CaCO_3]$  sont respectivement les concentrations des espèces  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ,  $SOH$ ,  $SOH - H_2CO_3$  et  $CaCO_3$ .

Pour les composants aqueux, la concentration totale est divisée en deux parties, la concentration totale dissoute ( $Td$ ) qui résulte des réactions aqueuses et la concentration totale fixée ( $Tf$ ) qui résulte des réactions de sorption et de précipitation/dissolution. Pour le composant  $CO_3^{2-}$ :

$$\begin{aligned}
Td_{CO_3^{2-}} &= [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \\
Tf_{CO_3^{2-}} &= [SOH - H_2CO_3] + [CaCO_3]
\end{aligned} \tag{1.8}$$

La forme généralisée de la concentration totale d'un composant aqueux  $\tilde{X}_j$  est donnée par:

$$Total(\tilde{X}_j) = Tx_j = X_j + \sum_{i=Nc+1}^{Nc} a_{ij} C_i + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij} S_i + \sum_{i=1}^{Np} a_{ij} Cp_i \tag{1.9}$$

Pour un composant de sorption  $\tilde{\xi}_j$  la concentration totale est donnée par:

$$Total(\tilde{\xi}_j) = T\xi_j = \xi_j + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij} S_i \tag{1.10}$$

La concentration totale du composant aqueux  $\tilde{X}_j$  est divisée en totale dissoute et totale fixée:

$$\begin{aligned} Tdx_j &= X_j + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i \\ Tfx_j &= \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} as_{ij} S_i + \sum_{i=1}^{Np} ap_{ij} Cp_i \end{aligned} \quad (1.11)$$

$X_j$ ,  $C_i$ ,  $\xi_j$ ,  $S_i$  et  $Cp_i$  représentent respectivement les concentrations des composants et des espèces suivants:  $\tilde{X}_j$ ,  $\tilde{C}_i$ ,  $\tilde{\xi}_j$ ,  $\tilde{S}_i$  et  $\tilde{Cp}_i$ .

#### Loi d'action de masse

La loi d'action de masse, obtenue en minimisant l'enthalpie libre ( $\Delta G^0$  ou Energie de Gibbs) du système chimique (voir Stumm & Morgan, 1996; Sigg *et al.*, 2000), donne la relation entre les concentrations des espèces intervenant dans la réaction à l'équilibre thermodynamique. Pour le cas de contamination par  $CaCO_3$ , l'écriture de la loi d'action de masse pour la réaction de formation de l'acide carbonique  $H_2CO_3$  est la suivante:

$$\{H_2CO_3\} = \Gamma_{H_2CO_3} \{H^+\}^2 \{CO_3^{2-}\} \quad (1.12)$$

Avec  $\{H_2CO_3\}$ ,  $\{H^+\}$  et  $\{CO_3^{2-}\}$  sont respectivement les activités des espèces,  $H_2CO_3$ ,  $H^+$  et  $CO_3^{2-}$ .  $\Gamma_{H_2CO_3}$  la constante d'équilibre thermodynamique qui dépend de  $\Delta G^0$ , de la pression  $\mathbf{P}$ , de la température  $T^0$  et de la constante des Gaz Parfaits  $R$ :

$$\Gamma_{H_2CO_3} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(\mathbf{P}, T^0)}{RT^0}\right) \quad (1.13)$$

La loi d'action de masse (1.12) est exprimée en fonction de l'activité des espèces et des composants. L'expression des coefficients d'activités des espèces et des composants permet de relier les activités et les concentrations :

$$\begin{aligned}
\{H_2CO_3\} &= \gamma_{H_2CO_3} [H_2CO_3] \\
\{H^+\} &= \gamma_{H^+} [H^+] \\
\{CO_3^{2-}\} &= \gamma_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Avec  $\gamma_{H_2CO_3}$ ,  $\gamma_{H^+}$  et  $\gamma_{CO_3^{2-}}$  respectivement les coefficients d'activités des espèces  $H_2CO_3$ ,  $H^+$  et  $CO_3^{2-}$ .

Ainsi en remplaçant (1.14) dans (1.12), on a la relation entre les concentrations:

$$[H_2CO_3] = \frac{\Gamma_{H_2CO_3} (\gamma_{H^+})^2 \gamma_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{H_2CO_3}} [H^+]^2 [CO_3^{2-}] \tag{1.15}$$

Soit  $K_{H_2CO_3} = \Gamma_{H_2CO_3} (\gamma_{H^+})^2 \gamma_{CO_3^{2-}} / \gamma_{H_2CO_3}$  la constante d'équilibre de la réaction de formation de  $H_2CO_3$ , la loi d'action de masse devient:

$$[H_2CO_3] = K_{H_2CO_3} [H^+]^2 [CO_3^{2-}] \tag{1.16}$$

Si dans un système chimique, il y a formation de l'espèce précipitée (comme la réaction de formation de  $CaCO_3$ ), la loi d'action de masse relative à cet équilibre peut s'écrire de la façon suivante:

$$\{CaCO_3\} = \Gamma_{CaCO_3} \{Ca^{2+}\} \{CO_3^{2-}\} \tag{1.17}$$

Or, pour une phase solide pure, par convention, l'activité est égale à 1, d'où la forme définitive:

$$\Gamma_{CaCO_3} \{Ca^{2+}\} \{CO_3^{2-}\} = 1 \tag{1.18}$$

Ainsi, en utilisant l'expression des coefficients d'activité des espèces et des composants, on peut écrire la loi d'action de masse sous la forme suivante:

$$Kp_{CaCO_3} [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = 1 \tag{1.19}$$

Avec  $Kp_{CaCO_3}$  la constante d'équilibre, appelée produit de solubilité.

La forme généralisée de la loi d'action de masse est donnée par:

pour les réactions aqueuses:

$$C_i = K_i \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{il}} \quad i = N_x + 1, \dots, N_c \quad (1.20)$$

pour les réactions de sorption:

$$S_i = K_{s_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N_\xi} (\xi_l)^{a_{\xi_{il}}} \quad i = N_\xi + 1, \dots, N_s \quad (1.21)$$

pour les réactions de précipitation/dissolution:

$$1 = K_{p_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{pl}} \quad i = 1, \dots, N_p \quad (1.22)$$

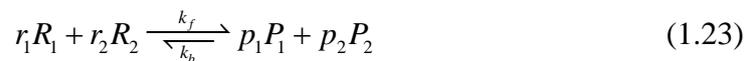
$K_i$  (resp.  $K_{s_i}$ ) est la constante d'équilibre pour la réaction de formation de l'espèce  $C_i$  (resp.  $S_i$ ).  $K_{p_i}$  le produit de solubilité.

### 1.1.2 Réaction cinétique

La plupart des réactions chimiques ont une vitesse «insuffisamment rapide». Ces réactions, dites lentes, sont des processus irréversibles, et nécessitent une loi cinétique pour décrire la vitesse de réaction. L'étude de la cinétique est plus difficile que celle de la thermodynamique. En fait, le formalisme décrivant les phénomènes thermodynamique est identique pour les différents types de réactions. Pour les réactions cinétiques, le formalisme de description diffère de façon importante selon les réactions étudiées. La modélisation de la cinétique des réactions en milieux poreux est effectuée le plus souvent au cas par cas avec des modèles dédiés à chaque situation (décroissance radioactive, croissance bactérienne ou précipitation-dissolution d'un minéral). La modélisation de ces phénomènes conduit à des systèmes raides d'équations différentielles ordinaires dont la résolution nécessite des méthodes adaptées (Verwer *et al.*, 1996). Dans cette partie nous présentons les lois cinétiques les plus utilisées.

#### *Loi cinétique pour les réactions élémentaires*

Etant donnée la réaction élémentaire cinétique suivante:



Où  $R_1, R_2$  les espèces réactives,  $P_1, P_2$  les espèces produites,  $r_1, r_2, p_1$  et  $p_2$  les coefficients stœchiométriques de la réaction.  $k_f$  (resp.  $k_b$ ) est la constante de la réaction de gauche à droite (resp. de droite à gauche).

Pour cette réaction, la loi cinétique (donnée par la théorie des collisions) s'écrit:

$$f_{cin} = k_f [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} - k_b [P_1]^{p_1} [P_2]^{p_2} \quad (1.24)$$

$f_{cin}$  étant la vitesse de la réaction. En système fermé la vitesse est donnée par:

$$f_{cin} = -\frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{d[P_2]}{dt} \quad (1.25)$$

Ainsi, la loi cinétique générale est donnée par:

$$f_{cin} = -\frac{d[R_i]}{dt} = \frac{d[P_i]}{dt} = k_f \prod_{k=1}^{N_R} [R_k]^{r_k} - k_b \prod_{k=1}^{N_P} [P_k]^{p_k} \quad (1.26)$$

Avec  $N_R$  (resp.  $N_P$ ) le nombre des espèces réactifs (resp. produits).  $[R_i]$  (resp.  $[P_i]$ ) la concentration de l'espèce  $R_i$  (resp.  $P_i$ ).

#### *Loi cinétique pour la croissance bactérienne*

Les cinétiques de croissance d'une population bactérienne observées en pratique sont loin de correspondre au schéma simple et classique de la loi cinétique générale (1.26) et présentent une grande variabilité. La complexité de ce phénomène biologique nécessite l'utilisation de modèles non linéaires pour identifier les paramètres de croissance. Le modèle le plus simple est le modèle de Monod. Par exemple, la croissance d'une population bactérienne de  $N$  individus à partir d'un substrat ( $sub$ ) et d'oxygène ( $O_2$ ) est décrite selon Lindstrom (1992) par la loi cinétique suivante:

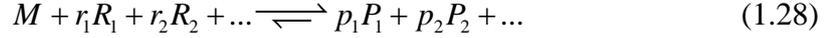
$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \sigma \left( \frac{[Sub]}{K_{Sub} + [Sub]} \right) \left( \frac{[O_2]}{K_O + [O_2]} \right) - K_d \quad (1.27)$$

Où  $\sigma, K_{Sub}, K_d$  et  $K_O$  sont des paramètres fixés.  $[Sub]$  (resp.  $[O_2]$ ) la concentration de substrat (resp. oxygène).

Ce modèle de croissance permet d'estimer la variation de la concentration de la population bactérienne au cours du temps.

*Loi cinétique pour la réaction de dissolution*

La réaction de dissolution en phase aqueuse d'un minéral  $M$  contenant des éléments traces métalliques s'écrit de manière générale:



Où  $M$  désigne le minéral réactif,  $R_i$  les espèces aqueuses réactives,  $P_i$  les phases produites,  $r_i$  et  $p_i$  les coefficients stœchiométriques de la réaction.

La loi générale de dissolution et de précipitation des minéraux dérive des principes de la thermodynamique des processus irréversibles. La loi générale de précipitation/dissolution d'un minéral  $M$  est donnée par (Lasaga, 1981):

$$f_{cin} = k_+ \prod_i A_i^{m_i} \left[ 1 - \left( \frac{Q}{\mathbf{Kp}} \right)^n \right] \quad (1.29)$$

$k_+$  : constante cinétique de la réaction directe.

$A_i$  : activité de l'espèce ( $i$ ).

$$Q : \text{produit des activités ioniques: } Q = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}.$$

$\mathbf{Kp}$  : constante fonction de la température (produit de solubilité du minéral).

$m_i$  : ordre partiel de la réaction (souvent assimilé au coefficient stœchiométrique).

$n$  : coefficient (souvent égal à 1).

On retrouve qu'à l'équilibre  $Q = \mathbf{Kp}$ , la vitesse de réaction totale est nulle ( $f_{cin} = 0$ ) et la vitesse change de signe suivant que le solide est sous-saturé  $Q < \mathbf{Kp}$  ou sursaturé  $Q > \mathbf{Kp}$ .

*Transfert de masse entre deux phases (cinétique de sorption)*

Ce problème fait partie des réactions cinétiques hétérogènes. Il implique un processus de transfert de masse entre une phase aqueuse  $\tilde{C}$  et une phase solide  $\tilde{S}$ . Lorsque l'équilibre du processus d'échange n'est pas réalisé instantanément, on caractérise la vitesse de la réac-

tion par un modèle dénommé cinétique de sorption ou cinétique d'échange. On peut distinguer plusieurs modèles cinétiques:

### Modèle linéaire

Le modèle linéaire décrit la situation dans laquelle les réactions de sorption et d'adsorption sont linéaires. Il s'écrit de la façon suivante:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 C - k_2 S \quad (1.30)$$

Avec  $k_1$  et  $k_2$  constantes cinétiques,  $C$  et  $S$  sont respectivement les concentrations des espèces  $\tilde{C}$  et  $\tilde{S}$ . Ce modèle s'écrit également:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha (K_d C - S) \quad (1.31)$$

Avec  $\alpha$ , constante de cinétique chimique de l'adsorption linéaire et  $K_d$  la constante de distribution. Ce modèle a été utilisé pour décrire la sorption de pesticides et de quelques éléments organiques (Nkedi-Kizza *et al.*, 1983).

### Modèle d'adsorption bilinéaire ou cinétique de Langmuir

Ce modèle décrit la situation dans laquelle la réaction de sorption est non linéaire alors que l'adsorption est linéaire. Il représente la version cinétique de l'isotherme de Langmuir:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha \left( S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} - S \right) \quad (1.32)$$

Avec  $S_{\max}$  la quantité d'adsorption maximale,  $\alpha$  constante de cinétique chimique l'adsorption linéaire et  $K_L$  la constante de la réaction.

### Modèle non linéaire de Freundlich

Ce modèle constitue le modèle de la cinétique le plus largement utilisé. Il décrit la même situation que l'isotherme de Langmuir (sorption non linéaire et adsorption linéaire).

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha [K_f C^{n_f} - S] \quad (1.33)$$

Avec  $K_f$  constante positive qui se rapporte à la capacité de sorption et  $n_f$  le coefficient de Freundlich qui se rapporte à l'intensité de la

sorption. Ce modèle est utilisé souvent avec des valeurs de  $n_f$  inférieure à 1 (Fiskell *et al.*, 1979; Gaston & Locke 1994; Selim *et al.*, 1996; Kanney *et al.*, 2003<sup>b</sup>, Farting *et al.*, 2004).

## 1.2 L'opérateur de transport

Cet opérateur regroupe les processus physiques qui influent sur le transport de masse en milieu poreux saturé. Les processus physiques sont modélisés essentiellement par des équations aux dérivées partielles. Ces équations réfèrent d'une part à l'hydrodynamique d'une nappe d'eau souterraine (l'équation de Darcy et l'équation de continuité) et d'autre part au transfert de masse en milieu poreux saturé (l'équation d'advection dispersion).

### 1.2.1 Loi de Darcy

L'eau souterraine s'écoule des niveaux d'énergie élevées vers les niveaux d'énergie plus faibles. Cette énergie est essentiellement le résultat de l'altitude et de la pression. La loi de Darcy en milieu poreux exprime la vitesse de filtration en fonction du gradient de pression et de la gravité. Pour un fluide compressible, la loi de Darcy s'écrit sous la forme générale (Bear, 1979):

$$U = -\frac{K}{\mu}(\nabla P + \rho g \nabla z) \quad (1.34)$$

Où

$U$  : le vecteur vitesse de Darcy [ $LT^{-1}$ ];

$\mu$  : la viscosité dynamique du fluide [ $ML^{-1}T^{-1}$ ];

$K$  : le tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu [ $L^2$ ];

$P$  : la pression [ $ML^{-1}T^{-2}$ ];

$\rho$  : la masse volumique du fluide [ $ML^{-3}$ ];

$g$  : l'accélération de la pesanteur [ $LT^{-2}$ ];

$z$  : la cote définie selon un axe vertical ascendant [ $L$ ];

En se plaçant dans le repère de coordonnées dont les axes coïncident avec les directions principales d'anisotropie (x,y,z) du milieu poreux, le tenseur  $K$  devient diagonal:

$$K = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

Avec  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  sont respectivement les perméabilités intrinsèques suivant x, y et z.

La vitesse moyenne de pore est obtenue à partir de la vitesse de Darcy par la relation:

$$V = \frac{U}{\omega} \quad (1.36)$$

$\omega$  est la porosité efficace.

**Remarque:** Quand la masse volumique est constante, l'équation (1.34) se ramène à la loi empirique, établie par Darcy en 1856, qui stipule que la vitesse de l'eau en milieu poreux saturé est proportionnelle à l'opposé du gradient hydraulique:

$$U = -\mathbf{K}\nabla h \quad (1.37)$$

Le potentiel hydraulique ou la charge piézométrique  $h[L]$  est défini (Freeze & Cherry, 1979):

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (1.38)$$

Le tenseur de conductivité hydraulique  $\mathbf{K}$  dépend des propriétés de la matrice poreuse et de celles du fluide, suivant la relation:

$$\mathbf{K} = \frac{K \rho g}{\mu} \quad (1.39)$$

Pour les problèmes à une seule dimension (1D), l'équation (1.37) devient:

$$u = -k \frac{\partial h}{\partial z} \quad (1.40)$$

Avec  $u$  la vitesse unidimensionnelle et  $k$  la conductivité hydraulique du milieu.

### 1.2.2 Equation de continuité du fluide

L'équation de continuité exprime le principe de la conservation de masse d'un fluide en mouvement (le fluide est le mélange d'eau et de soluté). Dans un volume élémentaire, la masse du fluide prélevé ou injecté est égale à la somme de la variation de la masse du fluide durant un intervalle de temps élémentaire et des flux massiques traversant la surface de ce volume. Dans le cas d'un fluide miscible cette équation est donnée par (Bear, 1979):

$$\frac{\partial(\omega\rho)}{\partial t} + \nabla(\rho\omega V) = \rho f \quad (1.41)$$

Avec  $f$  le terme puits/source par unité de volume  $[T^{-1}]$ .

La vitesse moyenne de pore ( $V$ ) dans l'équation (1.41) ne représente pas la vitesse de la phase eau. Pour établir cette vitesse, nous avons besoin de définir séparément les deux phases en présence (eau-polluant miscible). La masse volumique de chaque phase est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \omega\rho(1-C_m) && \text{(pour l'eau)} \\ \rho_2 &= \omega\rho C_m && \text{(pour le polluant)} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Où  $C_m$  désigne la fraction massique: masse du soluté/masse totale du fluide. La vitesse  $V$  dans l'équation (1.41) représente alors la vitesse moyenne des deux phases pondérées par les masses volumiques respectives de chacune, donnée par Lever & Jackson (1985)

$$V = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{\rho_1 + \rho_2} \quad (1.43)$$

Avec  $V_1$  et  $V_2$  sont respectivement les vitesses de la phase eau et la phase polluant.

En supposant que la porosité ne dépend que de la pression et que la masse volumique dépend à la fois, de la pression et de la fraction massique (à température constante) on peut écrire la relation suivante:

$$\frac{\partial(\omega\rho)}{\partial t} = \rho \frac{\partial\omega}{\partial t} + \omega \frac{\partial\rho}{\partial t} = \left( \rho \frac{\partial\omega}{\partial P} + \omega \frac{\partial\rho}{\partial P} \right) \frac{\partial P}{\partial t} + \omega \frac{\partial\rho}{\partial C_m} \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (1.44)$$

Soit  $\tau$  le coefficient de compressibilité de la matrice poreuse et  $\beta$  le coefficient de compressibilité du fluide définis par Bear (1979):

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \quad \tau = \frac{1}{1-\omega} \frac{\partial \omega}{\partial P} \quad (1.45)$$

En substituant  $\tau$  et  $\beta$ , l'équation (1.44) devient:

$$\frac{\partial(\omega\rho)}{\partial t} = \rho S \frac{\partial P}{\partial t} + \omega \frac{\partial \rho}{\partial C_m} \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (1.46)$$

Avec  $S$  l'emmagasinement par unité de volume du milieu poreux dû à une variation d'une unité de pression  $[M^{-1}LT^{-2}]$  défini par Bear (1979)

$$S = \tau(1-\omega) + \omega\beta \quad (1.47)$$

L'équation de continuité (1.41) devient:

$$\rho S \frac{\partial P}{\partial t} + \omega \frac{\partial \rho}{\partial C_m} \frac{\partial C_m}{\partial t} + \nabla(\rho\omega V) = \rho f \quad (1.48)$$

**Remarque:** Dans le cas d'une pollution par un traceur d'eau  $\rho = \rho(P)$ , l'équation (1.46) devient:

$$\frac{\partial(\omega\rho)}{\partial t} = \rho S \frac{\partial P}{\partial t} = \rho^2 g S \frac{\partial h}{\partial t} = \rho s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1.49)$$

$s[L^{-1}]$  est l'emmagasinement par unité de volume du milieu poreux dû à une variation d'une unité de charge, relié à  $S$  par la relation:

$$s = \rho g S \quad (1.50)$$

L'équation de continuité (1.48) devient:

$$s \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla(U) = f \quad (1.51)$$

Ainsi en (1D), cette équation est donnée par:

$$s \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial z} = f \quad (1.52)$$

### 1.2.3 Equation de transport en milieu poreux saturé

Lors de son déplacement, l'eau peut entraîner des éléments sous forme dissoute. Le transport de ces éléments se fait essentiellement par deux processus physiques fondamentaux: la convection et la dispersion.

La convection (ou bien l'advection) correspond à la migration des solutés lors du déplacement de l'eau et ne concerne logiquement que les éléments contenus dans la porosité cinématique, dans laquelle l'eau libre est capable de se déplacer sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique. L'équation de transport par convection est donnée par:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(U C) \quad (1.53)$$

Où

$C$ : la concentration en soluté [ $ML^{-3}$ ];

$U$ : le vecteur vitesse de Darcy [ $LT^{-1}$ ];

La dispersion est la superposition d'un phénomène physico-chimique (diffusion moléculaire) et d'un phénomène purement mécanique (dispersion cinématique).

La diffusion moléculaire est un processus qui se produit même en absence de l'écoulement. Elle est liée à l'existence de gradient de concentration dans le fluide. Ce mécanisme produit un transfert de masse des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration afin d'uniformiser la composition du fluide.

La dispersion cinématique est un problème de mélange lié à l'hétérogénéité du champ de vitesse de l'écoulement à l'échelle microscopique. Trois processus sont essentiellement à l'origine de ce phénomène (Fried & Combarous, 1971):

- en assimilant l'intérieur d'un pore à un capillaire, le profil de vitesse est parabolique.
- les dimensions variables des pores ont pour conséquence une variation des vitesses d'un pore à l'autre et même au sein d'un même pore.
- les lignes de courant fluctuent par rapport à la direction principale de l'écoulement.

En fonction de la direction moyenne de l'écoulement, on distingue:

- la dispersion longitudinale qui se déroule suivant la direction moyenne de l'écoulement.
- la dispersion transversale qui a lieu dans le plan orthogonal à la direction principal de l'écoulement.

L'équation de transport par dispersion-diffusion est donnée par:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (\mathbf{D} \nabla C) \quad (1.54)$$

Où  $\mathbf{D}$  est le tenseur de dispersion représentant la contribution de la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire. Ce tenseur dans l'espace tridimensionnel prend la forme suivante:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_c + \mathbf{D}_m \quad (1.55)$$

Où

$\mathbf{D}_c$  est le tenseur de dispersion cinématique (Bear, 1979):

$$\mathbf{D}_c = \|U\| [\alpha_l \mathbf{E} + \alpha_t (\mathbf{I} - \mathbf{E})] \quad (1.56)$$

Avec  $\mathbf{E}$  est un tenseur qui dépend de  $U$  donné par:

$$E_{ij}(U) = \frac{u_i u_j}{\|U\|^2}, \quad i, j = 1..3 \quad (1.57)$$

$u_{i(i=1..3)}$  les composants de vecteur  $U$  ;

$\alpha_l$  est la dispersivité longitudinale [ $L$ ];

$\alpha_t$  est la dispersivité transversale [ $L$ ];

$\mathbf{I}$  la matrice d'identité;

$\mathbf{D}_m$  est le tenseur diagonal de diffusion moléculaire dans le milieu poreux [ $L^2 T^{-1}$ ];

En 1D le tenseur de dispersion devient un coefficient de dispersion donné par:

$$D = D_c + D_m \quad (1.58)$$

Avec  $D_m$  le coefficient de diffusion moléculaire et  $D_c$  le coefficient de dispersion cinématique donné par:

$$D_c = \alpha_l u \quad (1.59)$$

Dans le cas d'un polluant non réactif, c'est-à-dire en absence de réactions chimiques, l'intégration des phénomènes de convection, de diffusion moléculaire et de dispersion cinématique est donnée par l'équation de transport suivante:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(UC) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C) \quad (1.60)$$

En présence d'un terme puits/source  $r$ , l'équation de transport devient:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(UC) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C) + r \quad (1.61)$$

En présence de l'interaction avec la matrice solide (réaction de sorption ou de réaction de précipitation), la concentration  $C$  est divisée en deux parties: Concentration dissoute  $C_d$  et concentration fixée  $C_f$ . L'équation du transport est alors:

$$\omega \frac{\partial}{\partial t}(C_d + C_f) = -\nabla(UC_d) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C_d) + r \quad (1.62)$$

Dans le cas d'une dégradation cinétique d'ordre un (décroissance radioactive), l'équation de transport la plus générale s'écrit:

$$\omega \left( \frac{\partial}{\partial t}(C_d + C_f) + \lambda(C_d + C_f) \right) = -\nabla(UC_d) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C_d) + r \quad (1.63)$$

Avec  $\lambda$  la constante de dégradation  $[T^{-1}]$ .

En 1D l'équation d'advection dispersion devient:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial(uC)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) + r \quad (1.64)$$

#### 1.2.4 Transport multicomposants

Afin de modéliser le transport pour un système chimique multicomposants, il faut distinguer l'équilibre thermodynamique de la cinétique chimique. Le système multicomposants à l'équilibre thermodynamique est modélisé en utilisant la définition des espèces et des composants, ce qui permet de réduire le nombre d'inconnus et donc le nombre d'équations. La modélisation d'un système chimique cinétique nécessite l'écriture des équations du transport pour chaque espèce.

##### *Equilibre thermodynamique*

A l'équilibre thermodynamique, le système multicomposants est modélisé en utilisant la définition des composants et des espèces. Les inconnus du problème sont donc les concentrations des composants. Cependant, pour que le système mathématique soit fermé (nombre d'équations égal au nombre d'inconnus), il faut écrire les équations de transport pour les composants. Nous reprenons le cas de contamination par  $CaCO_3$  présenté auparavant. L'équation de transport pour le composant  $CO_3^{2-}$  (par exemple) est une combinaison linéaire des équations de conservation de la masse de toutes les espèces qui contiennent du  $CO_3^{2-}$  ( $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ,  $SOH-H_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ). Ecrivons d'abord les équations de conservation de la masse pour les espèces aqueuses:

$$\omega \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial t} = L([CO_3^{2-}]) \quad (1.65)$$

$$\omega \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial t} = L([HCO_3^-]) + R_{[HCO_3^-]} \quad (1.66)$$

$$\omega \frac{\partial [H_2CO_3]}{\partial t} = L([H_2CO_3]) + R_{[H_2CO_3]} \quad (1.67)$$

Puis, pour les espèces de sorption et de précipitation:

$$\omega \frac{\partial [SOH-H_2CO_3]}{\partial t} = R_{[SOH-H_2CO_3]} \quad (1.68)$$

$$\omega \frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = R_{[CaCO_3]} \quad (1.69)$$

Où  $R_{[HCO_3^-]}$  représente le terme d'échange chimique entre  $CO_3^{2-}$  et  $HCO_3^-$  et la même définition pour  $R_{[H_2CO_3]}$ ,  $R_{[SOH-H_2CO_3]}$ , et  $R_{[CaCO_3]}$ .  $L$  est l'opérateur de transport par advection et dispersion donné par  $L(\cdot) = -\nabla \cdot (U(\cdot)) + \nabla \cdot (D \cdot \nabla(\cdot))$ . Le fait que les espèces de sorption et de précipitation sont immobiles se traduit dans les équations (1.68) et (1.69) par l'absence de l'opérateur de transport. En multipliant l'équation de transport de chaque espèce par le coefficient stœchiométrique qui correspond au composant  $CO_3^{2-}$  dans la réaction de formation de cette espèce et en supposant que l'opérateur de transport est linéaire et que le tenseur de dispersion est le même pour les différentes espèces, on trouve:

$$\omega \frac{\partial \left( [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [SOH - H_2CO_3] + [CaCO_3] \right)}{\partial t} = L \left( [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \right) + R_{[HCO_3^-]} + R_{[H_2CO_3]} + R_{[SOH-H_2CO_3]} + R_{[CaCO_3]} \quad (1.70)$$

D'après l'équation (1.8) on a:  $Td_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$  et  $Tf_{CO_3^{2-}} = [SOH - H_2CO_3] + [CaCO_3]$ .

Ainsi, comme le système est chimiquement fermé, on peut écrire:  $R_{[HCO_3^-]} + R_{[H_2CO_3]} + R_{[SOH-H_2CO_3]} + R_{[CaCO_3]} = 0$  (voir Kirkner & Reeves 1988).

Alors l'équation (1.70) devient:

$$\omega \frac{\partial \left( Td_{CO_3^{2-}} + Tf_{CO_3^{2-}} \right)}{\partial t} = L \left( Td_{CO_3^{2-}} \right) \quad (1.71)$$

Pour le composant de sorption  $SOH$ , l'application de la même procédure donne l'équation de conservation de la masse suivante:

$$\frac{\partial (T_{SOH})}{\partial t} = 0 \quad (1.72)$$

Pour un système chimique multicomposants à l'équilibre thermodynamique, l'équation du transport d'un composant aqueux  $X_j$ :

$$\omega \frac{\partial (Tdx_j + Tfx_j)}{\partial t} = L(Tdx_j) \quad (1.73)$$

En (1D), l'équation (1.73) devient:

$$\omega \frac{\partial (Tdx_j + Tfx_j)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (uTdx_j) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial (Tdx_j)}{\partial z} \right) \quad (1.74)$$

Quand la vitesse de Darcy et le coefficient de dispersion ne dépendent pas de  $z$ , l'équation (1.74) devient:

$$\omega \frac{\partial (Tdx_j + Tfx_j)}{\partial t} = -u \frac{\partial Tdx_j}{\partial z} + D \frac{\partial^2 Tdx_j}{\partial z^2} \quad (1.75)$$

L'équation de conservation de la masse d'un composant de sorption  $\xi_j$ , est donnée par:

$$\frac{\partial (T\xi_j)}{\partial t} = 0 \quad (1.76)$$

### Cinétique

Pour les réactions cinétiques nous n'utilisons plus la définition des composants et des espèces. Afin de décrire le processus de transport, il faut écrire l'équation de conservation de la masse pour chaque espèce. Cette équation est obtenue en remplaçant le terme puits-source dans l'équation (1.61) par la vitesse de la réaction. L'équation du transport réactif (1D) s'écrit alors:

$$\omega \frac{\partial C_{cin_i}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (uC_{cin_i}) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C_{cin_i}}{\partial x} \right) + f_{cin_i} (C_{cin_1}, C_{cin_2}, \dots, C_{cin_m}) \quad (1.77)$$

Avec  $C_{cin_i}$  la concentration de l' $i^{\text{ème}}$  espèce cinétique et  $f_{cin_i}$  la vitesse de la réaction de formation de l'espèce  $C_{cin_i}$ .

## 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé les équations de transport réactif multicomposants en milieu poreux saturé. Pour les réactions à l'équilibre thermodynamique, le transport réactif est géré par des équations aux dérivées partielles couplées avec des équations algébriques non linéaires. Pour les réactions cinétiques les équations de

transport réactif sont formées par des équations aux dérivées partielles associées à des équations différentielles ordinaires. La résolution de ces équations est un domaine de recherche privilégié de l'étude de transport réactif multicomposants. Les différentes méthodes de résolution sont présentées dans le chapitre suivant.

## Chapitre 2

# Avantage de l'approche de substitution directe pour la modélisation de transport réactif à l'équilibre thermodynamique

### 2.1 Introduction

### 2.2. L'approche de substitution directe (DSA)

#### 2.2.1. La formulation DSA-DS

*Discretisation des équations de transport*

*Substitution des équations de la chimie*

*Calcul de la matrice Jacobienne*

*Code TR-DNA-DS*

#### 2.2.2. La formulation DSA-SD

*Substitution des équations de chimie dans les équations de transport*

*Discretisation des équations de transport*

*Calcul de la matrice Jacobienne*

*Code TR-DNA-SD*

### 2.3 L'approche DAE (Differential algebraic equations)

#### 2.3.1 Discretisation spatiale des équations de transport

#### 2.3.2 Substitution de la loi de conservation de la matière

#### 2.3.3 Couplage avec les lois d'action de masse

#### 2.3.4 Calcul de la matrice Jacobienne

#### 2.3.5 Code TR-DAE

### 2.4 L'approche séquentielle non itérative (SNIA)

#### 2.4.1 Résolution des équations de transport

#### 2.4.2 Résolution des équations de chimie

*La méthode de Newton-Raphson*

*La méthode des fractions continues positives*

#### 2.4.3 Code SPECY-NI (Non Itérative)

### 2.5 L'approche séquentielle itérative (SIA)

#### 2.5.1 Code SPECY-I (Itérative)

### 2.6 Traitement des réactions de précipitation/dissolution

### 2.7 Résolution des systèmes linéaires

### 2.8 Définition des cas tests

#### 2.8.1 Le cas test 1: Interactions entre métaux et Ligands

#### 2.8.2 Le cas test 2: échange d'ions (Valocchi et al., 1981)

2.8.3 Le cas test 3: La migration du strontium à travers d'un sol argilo-calcaire

## 2.9 Etude comparative

- 2.9.1 Simulation du premier cas test
  - Comparaison DSA-DS et DSA-SD*
  - Comparaison de DSA-DS et DAE*
  - Comparaison de DSA-DS et SNIA*
- 2.9.2 Simulation du deuxième cas test
  - Comparaison DSA-DS et DSA-SD*
  - Comparaison DSA et DAE*
  - Comparaison DSA et SIA*
  - Comparaison DSA et SNIA*
- 2.9.3 Simulation du troisième cas test
  - Comparaison de DSA et DAE*
  - Comparaison de DSA et SIA*
  - Comparaison de DSA et SNIA*

## 2.10 Conclusion

---

## 2.1 Introduction

La modélisation de transport réactif multicomposants en milieu poreux saturé nécessite la résolution des équations de transport et de chimie. Le transport de solutés réactifs est géré par des équations aux dérivées partielles (équation d'advection/dispersion) alors que la nature des équations décrivant la chimie dépend de la vitesse de réaction. Dans ce chapitre on s'intéresse aux réactions suffisamment rapides (à l'équilibre thermodynamique) où la chimie est gérée par des équations algébriques non linéaires (loi d'action de masse).

Du fait de la complexité du système d'équations, les solutions analytiques sont rarement disponibles, et nous avons recours à des méthodes numériques. Une grande variété d'algorithmes et de méthodes numériques existe (Rubin & James, 1973; Grove & Wood, 1979; Valocchi *et al.*, 1981; Jennings *et al.*, 1982; Theis *et al.*, 1982; Miller, 1983; Schulz & Reardon, 1983; Walsh *et al.*, 1984; Kirkner *et al.*, 1984, 1985, 1988; Cederberg *et al.*, 1985; Lichtner *et al.*, 1985; Narasimhan *et al.*, 1986; Bryant *et al.*, 1986; Lewis *et al.*, 1987; Yeh & Tripathi, 1989, 1990, 1991; Rubin, 1990, 1992, Engesgaard & Kipp, 1992; Walter *et al.*, 1994; Šimůnek & Suarez, 1994; Zysset *et al.*, 1994; Engesgaard & Traberg, 1996; Shen & Nikolaidis, 1997; Le Gallo *et al.*, 1998; Yabusaki *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Saaltink, 1998; Saaltink *et al.*, 2001; Carayrou, 2001; Xu & Pruess., 2001; Kanney *et al.*, 2003<sup>a</sup>, 2003<sup>b</sup>); Molins *et al.*, 2004; Carayrou *et al.*, 2004; Simoni *et al.*, 2005; Kräutle & Knabner, 2005).

Ces travaux se différencient essentiellement par (i) le choix des variables primaires dépendantes et (ii) l'approche de résolution.

**(i) Le choix des variables primaires dépendantes:** Généralement les inconnues du problème de transport réactif sont les concentrations de toutes les espèces chimiques qui peuvent se trouver dans le domaine. Néanmoins, l'équilibre thermodynamique instantané permet de réduire le nombre d'inconnues en calculant uniquement les concentrations des variables primaires dépendantes (Rubin, 1983). Toutes les variables non-primaires sont dites variables secondaires. Lorsque les variables primaires sont déterminées, les variables secondaires peuvent être calculées numériquement ou analytiquement à partir des équations décrivant la chimie (Yeh & Tripathi, 1991).

Le choix des variables primaires dépendantes influence considérablement la flexibilité et l'efficacité de l'approche de résolution (Engesgaard & Kipp, 1992). Ces variables varient d'un auteur à un autre, Rubin & James (1973), Valocchi *et al.*, (1981) et Engesgaard & Kipp (1992) utilisent les concentrations totales dissoutes des composants. Miller & Benson (1983) utilisent les concentrations de toutes les espèces. Lichtner *et al.*, (1985) utilisent les concentrations de toutes les espèces-composants (les espèces-composants sont les espèces qui contiennent le composant lui-même). Lewis *et al.*, (1987) utilisent une combinaison linéaire des concentrations des espèces. Kirkner & Reeves (1988) et Yeh & Tripathi (1990, 1991) utilisent les concentrations totales des composants. Saaltink *et al.*, (1998) appliquent des manipulations algébriques sur les coefficients stœchiométriques des réactions chimiques pour réduire le nombre des variables primaires dépendantes. Néanmoins, la majorité des auteurs utilisent les concentrations des composants et des espèces de précipitation comme variables primaires dépendantes (Jennings *et al.*, 1982; Walter *et al.*, 1994; Šimůnek & Suarez, 1994; Engesgaard & Traberg, 1996; Zysset *et al.*, 1994; Shen & Nikolaidis, 1997; Yabusaki *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Saaltink *et al.*, 2001; Carrayrou, 2001). Dans ce travail, nous allons adopter ces dernières variables (concentration des composants et des espèces de précipitation) car elles permettent de réduire fortement le nombre d'inconnues, surtout pour les cas réels où le nombre de composants est beaucoup plus petit que celui des espèces.

**(ii) L'approche de résolution:** Les différentes approches de résolution présentées par les auteurs peuvent être classées en deux catégories: Approche par séparation d'opérateurs (OS: Operator Splitting) et approche globale (GA: Global Approach).

### *Approche de Séparation d'Opérateurs:*

Les procédures de séparation d'opérateurs font partie d'une classe de méthodes également connues sous le nom de méthodes à pas multiple, ont été publiées la première fois par Yanenko (1971). Pour les hydrosystèmes souterrains, l'approche OS a été utilisée pour séparer les opérateurs d'advection et de dispersion dans l'équation de transport non réactif (Konikow & Bredehoeft, 1978; Ewing, 1988), pour la simulation du transport réactif affecté par des réactions hydrogéo-chimiques (Grove & Wood, 1979), pour la modélisation des processus de biotransformation (Borden & Bedient, 1986; Kinzelbach *et al.*, 1991; Morshed & Kaluarachchi, 1995), pour la modélisation de la dégradation du premier ordre (Valocchi & Malmstead, 1992; Kaluarachchi & Morshed, 1995; Barry *et al.*, 1996; Carrayrou *et al.*, 2004), pour la modélisation du transport avec sorption à l'équilibre (Kirkner & Reeves, 1988; Barry *et al.*, 1996, 1997) ou par la sorption cinétique (Kirkner *et al.*, 1985; Kanney *et al.*, 2003<sup>b</sup>) et pour le transport réactif multicomposants (Theis *et al.*, 1982; Kirkner *et al.*, 1984; Walsh *et al.*, 1984; Cederberg *et al.*, 1985; Bryant *et al.*, 1986; Appelo & Willemssen, 1987; Liu & Narasimhan, 1989; Yeh & Tripathi, 1990, 1991; Engesgaard & Kipp, 1992; Samper *et al.*, 1994; Lensing *et al.*, 1994; Šimůnek & Suarez, 1994; Walter *et al.*, 1994; Zysset *et al.*, 1994; Parkhurst, 1995; Engesgaard & Taberg, 1996; Schäfer *et al.*, 1998; Tebes Stevens *et al.*, 1998; Le Gallo *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Xu & Pruess, 2001; Saaltink *et al.*, 2001; Carrayrou *et al.*, 2004).

L'approche OS consiste à résoudre séquentiellement l'opérateur de transport et l'opérateur de chimie. Pour cette approche, on distingue deux méthodes: l'approche séquentielle itérative SIA (Sequential Iterative Approach) et l'approche séquentielle non itérative SNIA (Sequential Non Iterative Approach). La différence entre ces deux méthodes est que la première itère entre l'opérateur de transport et l'opérateur de chimie alors que la deuxième n'itère pas (Saaltink *et al.*, 2001).

Intuitivement, on peut constater les avantages suivants de l'approche OS:

- La séparation d'opérateurs mène à des systèmes d'équations plus réduits que ceux des méthodes couplées, ce qui rend OS moins gourmande en moyens informatiques (Yeh & Tripathi, 1989, 1991; Walter *et al.*, 1994; Zysset *et al.*, 1994; Barry *et al.*, 1997; Shen & Nikolaidis, 1997; Xu *et al.*, 1999; Saaltink *et al.*, 2001; Hammond, 2003; Kräulte & Knabner, 2005).

- OS est simple à mettre en œuvre et les codes existants pour le transport non réactif et la chimie peuvent être utilisés directement (Barry *et al.*, 1996, 1997; Shen & Nikolaidis, 1997; Saaltink *et al.*, 2001).
- Des schémas numériques spécifiques peuvent être utilisés pour la résolution de chaque opérateur (Noye, 1987; Valocchi & Malmstead, 1992; Zysset *et al.*, 1994; Yabusaki *et al.*, 1998; Hammond, 2003; Carrayrou *et al.*, 2004).
- La séparation des équations de chimie mène à des équations locales qui permettent d'utiliser les solutions disponibles en réacteurs fermés (Miller & Rabideau, 1993).
- OS permet une très grande modularité et une parallélisation plus aisée des calculs (Odenrantz *et al.*, 1990; Wheeler & Dawson, 1987; Wheeler, 1988; Yabusaki *et al.*, 1998).

Cependant l'approche OS présente aussi des inconvénients. Pour des grands pas de temps, l'approche non itérative (SNIA) introduit une erreur intrinsèque de séparation d'opérateurs et l'approche itérative peut présenter des problèmes de convergence.

#### *L'approche globale (GA):*

L'approche globale, ou bien la méthode à un seul pas, a été développée par plusieurs auteurs (Valocchi *et al.*, 1981; Jennings *et al.*, 1982; Miller & Benson, 1983; Lichtner, 1985; Carnahan, 1990; Steefel & Lasaga, 1994; White, 1995; Steefel & Yabusaki, 1995; Grindrod & Takase, 1996; Shen & Nikolaidis, 1997; Bäverman *et al.*, 1999; Saaltink *et al.*, 1998, 2001; Kräutle & Knabner, 2005). Elle consiste à résoudre un seul système décrivant en même temps l'ensemble des phénomènes chimiques et hydrodynamiques. Pour GA, on distingue deux approches: l'approche différentielle algébrique (DAE: Differential Algebraic Equation Approach) et l'approche de substitution directe (DSA: Direct Substitution Approach). La première approche consiste à résoudre un grand système formé par les équations de transport et les équations de chimie (sans la substitution des équations non linéaire de chimie dans les équations de transport), alors que la deuxième consiste à substituer les équations non linéaires de chimie dans les équations de transport puis à résoudre le système résultant (Yeh & Tripathi, 1989).

L'approche (GA) présente les avantages suivants:

- Elle est caractérisée par sa grande précision car elle n'introduit pas d'erreur intrinsèque de séparation d'opérateurs (Walter *et al.*, 1994; Carrayrou, 2001; Saaltink *et al.*, 1998, 2001; Kräutle & Knabner, 2005).
- Elle a un ordre de convergence quadratique (Shen & Nikolaidis, 1997; Xu *et al.*, 1999; Carrayrou, 2001; Saaltink *et al.*, 2001; Kräutle & Knabner, 2005), ce qui se traduit par une grande vitesse de convergence (nombre d'itérations réduit par rapport à SIA) et par une aptitude à utiliser des grands pas de temps.

L'approche (GA) présente aussi des désavantages:

- Elle est réputée très gourmande en moyens informatiques (temps de calcul et place mémoire) car elle nécessite la résolution des grands systèmes non linéaires (Steeffel & MacQuarrie, 1996; Saaltink *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Van der Lee & De Windt, 2001).
- Elle est rigide et difficile à mettre en œuvre (Yeh & Tripathi 1989; Saaltink *et al.*, 2001; Molins *et al.*, 2004).

Notons que, pour DSA on distingue deux formulations: Discrétisation-Substitution (DSA-DS) et Substitution-Discrétisation (DSA-SD). La formulation DSA-DS consiste à discrétiser les équations de transport puis substituer les équations de chimie alors que dans DSA-SD, les équations de chimie sont substituées avant la discrétisation des équations de transport.

La comparaison entre les différentes approches de modélisation de transport réactif a été largement étudiée dans la littérature. Ces approches sont comparées sur les bases des coûts informatiques et de la qualité de la solution.

Les premiers résultats de comparaison ont montré les avantages de OS par rapport à GA. A l'époque, les moyens informatiques n'étaient pas facilement disponibles pour développer des formulations efficaces de GA. L'article de Yeh & Tripathi (1989), mettant en évidence une supériorité écrasante de OS sur GA, a orienté une décennie de recherche vers l'approche OS. Yeh & Tripathi (1989) comparent OS et GA pour des problèmes avec de grands maillages (1D, 2D et 3D). Ils ont conclu que GA consomme un temps de calcul excessif à cause de la grande taille des systèmes à résoudre.

Cependant, dans les années quatre-vingt-dix, plusieurs travaux ont observé des points de faiblesse de l'approche OS.

Pour SNIA, plusieurs travaux ont montré que la séparation d'opérateurs introduit une erreur intrinsèque (Herzer & Kinzelbach, 1989; Valocchi & Malmstead, 1992, Kaluarachchi & Morshed, 1995, Morshed & Kaluarachchi, 1995, Barry *et al.*, 1996, 1997; Carrayrou *et al.*, 2004). Cette erreur est présente même en absence de l'erreur de discrétisation associée à la résolution des équations de transport et de chimie (Valocchi & Malmstead, 1992). Pour les réactions à l'équilibre thermodynamique, cette erreur apparaît sous la forme d'une diffusion numérique proportionnelle au pas de temps (Herzer & Kinzelbach, 1989; Barry *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1999).

Pour SIA, l'erreur de séparation d'opérateur est minimisée par la procédure itérative entre les équations de transport et les équations de chimie. Pour cela, SIA est plus précise que SNIA (Yeh & Tripathi, 1991; Engesgaard & Kipp, 1992; Miller & Rabideau, 1993; Zysset *et al.*, 1994; Barry *et al.*, 1996; Steefel & MacQuarrie, 1996; Xu *et al.*, 1999). Mais en terme de comportement numérique, SIA est moins efficace que SNIA. La convergence de SIA est de premier ordre (Shen & Nikolaidis, 1997), ce qui se traduit par une faible vitesse de convergence (Engesgaard & Kipp, 1992; Xu *et al.*, 1999) et par une non convergence pour les grands pas de temps et/ou pour des réactions chimiques complexes (Saaltink *et al.*, 2001).

Les points faibles de l'approche OS ont motivé certains modélisateurs à utiliser l'approche GA. Ainsi, en bénéficiant du développement des moyens informatiques et de nouvelles méthodes pour la résolution des systèmes linéaires et non linéaires, des travaux portant sur l'approche globale ont montré des résultats très prometteurs.

Steefel & MacQuarrie, (1996) ont comparé DSA, SIA et SNIA en les appliquant sur un certain nombre de cas tests sur des petits maillages unidimensionnels. Pour DSA, les auteurs ont utilisé la méthode de Newton-Raphson modifiée pour la résolution des systèmes non linéaires et un solveur itératif par block pour la résolution des systèmes linéaires (voir Steefel & MacQuarrie, (1996) pour les détails). Ils ont signalé des problèmes numériques pour SIA et/ou SNIA plus fréquent que pour DSA, et ils ont rapporté des temps de calcul du même ordre pour les trois approches. Shen & Nikolaidis (1997) ont développé une nouvelle formulation de DSA en utilisant la méthode de Gauss-Sidel par block avec relaxation pour la résolution de systèmes linéaires. Ils ont montré sur un cas test avec un petit maillage que DSA est 100% plus efficace que SIA. Saaltink *et al.*, (2001) ont montré que l'étude comparative de Yeh & Tripathi, (1989) n'est pas suffisante car elle est faite sur une analyse théorique des dimensions des systèmes et sans application direct et mesure du temps de calcul. Par conséquent,

Yeh & Tripathi, (1989) n'ont pas tenu compte du fait que DSA exige souvent moins d'itérations. Saaltink *et al.*, (2001) ont utilisé un solveur linéaire très efficace basé sur la méthode des gradients conjugués pour la résolution des systèmes linéaires. Ils ont montré que malgré la procédure itérative de SIA, cette méthode introduit des erreurs de séparation d'opérateurs dans certain cas. Ils ont montré sur plusieurs cas tests que même pour un grand nombre de mailles, dans le cas d'une chimie complexe (chimie fortement non linéaire ou/et des fronts raides) DSA est plus efficace que SIA, alors que pour les problèmes à grand nombre d'inconnus avec une chimie simple SIA devient plus efficace que DSA.

Ces études ont montré plusieurs avantages de DSA. Cependant plusieurs questions sur la performance de cette approche restent ouvertes:

- Quelle est la meilleure façon de substituer des équations de chimie dans les équations de transport?
- La performance de DSA par rapport à DAE? Shen & Nikolaidis (1997) ont montré que DSA est moins coûteuse en temps de calcul que DAE, car le système à résoudre dans DSA est plus petit que celui de DAE. Cette conclusion est basée seulement sur la comparaison des dimensions des deux systèmes. Mais ne tient pas compte du fait que le temps de calcul de la matrice Jacobienne est plus petit avec DAE qu'avec DSA. De même, rappelons que le temps de calcul n'est pas lié seulement à la dimension du système, mais dépend aussi de la propriété de la matrice (conditionnement, symétrique, M-matrice, positivité, etc...).
- La performance de DSA par rapport à SNIA? Steefel & MacQuarrie, (1996) ont comparé les deux approches. Ils ont signalé des problèmes numériques pour SNIA plus fréquents que pour DSA. Ils ont rapporté des temps de calcul du même ordre pour les deux approches. Cette étude était limitée aux faibles nombres de mailles.
- La performance de DSA par rapport à SIA? Ce problème a été largement étudié dans la littérature. Mais les résultats varient d'un auteur à un autre suivant la technique utilisée pour la résolution des systèmes linéaire dans DSA.

L'objectif principal de ce travail est de répondre à ces questions. Pour cela, nous allons développer une étude comparative complète entre:

- DSA-DS et DSA-SD (question 1).
- DSA et DAE (question 2).
- DSA et SNIA (question 3).
- DSA et SIA (question 4).

Pour réaliser cette étude, les étapes suivantes ont été suivies:

- Développement de trois codes de calcul en intégrant respectivement les trois approches globales (DSA-DS, DSA-SD et DAE).
- Utilisation du code SPECY développé à l'IMFS pour SIA et SNIA (Carrayrou, 2001).
- Optimisation des codes de calcul en implémentant des techniques efficaces pour la résolution des systèmes linéaires et non linéaires et pour la gestion des pas de temps.
- Définition de trois cas tests pour comparer les approches avec les différents types de réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique (réactions aqueuses, réactions de sorption et réactions de précipitation dissolution).
- Application des approches sur les cas tests pour différents pas de temps et pas d'espace.
- Calcul d'erreurs en utilisant des solutions analytiques ou des solutions de références.
- Mesure du temps de calcul, du nombre d'itérations, et du pas de temps nécessaire pour la convergence.

---

## 2.2. L'approche de substitution directe (DSA)

L'approche de substitution directe (DSA) a été développée par plusieurs auteurs (Valocchi *et al.*, 1981; Jennings *et al.*, 1982; Carnahan, 1990; Steefel & Lasaga, 1994; White, 1995; Steefel & Yabusaki, 1995; Grindrod & Takase, 1996; Shen & Nikolaidis, 1997; Bäverman

*et al.*, 1999; Saaltink *et al.*, 1998, 2001; Kräutle & Knabner, 2005). Elle a été intégrée dans plusieurs codes de calcul (TOUGH2 (White, 1995), GIMRT (Steeffel & Yabusaki, 1995), ARASE (Grindrod & Takase, 1996), CHEMFRONTS (Bäverman *et al.*, 1999), RETRASO (Saaltink *et al.*, 2004).

DSA consiste à substituer les équations de la chimie dans les équations de transport et à résoudre le système d'équations algébriques non linéaire obtenu par la méthode de Newton-Raphson.

Pour DSA, on distingue deux formulations: La formulation Discrétisation-Substitution (DSA-DS) et la formulation Substitution-Discretisation (DSA-SD).

### 2.2.1. La formulation DSA-DS

DSA-DS est la formulation la plus largement utilisée (Steeffel & Lasaga, 1994; White, 1995; Shen & Nikolaidis, 1997; Saaltink *et al.*, 2001; Kräutle & Knabner, 2005). Elle consiste à discrétiser les équations de transport puis à substituer les équations non linéaires de chimie dans les équations de transport discrétisés. Le système non linéaire résultant est résolu par la méthode de Newton Raphson.

#### *Discrétisation des équations de transport*

La discrétisation spatiale est faite par un schéma volumes finis centrés avec une formulation implicite en temps. Les concentrations sont définies sur le centre de chaque maille et les flux sont définis sur les extrémités (Figure 2.1).

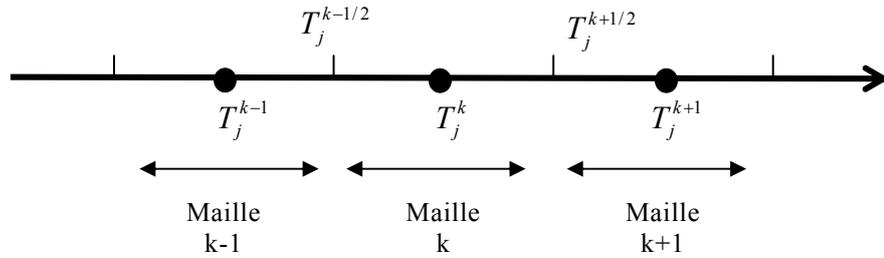


Figure 2.1: La discrétisation spatiale (Volumes Finis).

La méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations de transport sur une maille quelconque ( $k$ ).

L'intégration des équations de transport pour les composants aqueux et sorbés ((1.75) et (1.76)) sur la maille ( $k$ ) donne respectivement:

$$Y_j^k = E^k T dx_j^{k-1} + F^k T dx_j^k + G^k T dx_j^{k+1} + T f x_j^k - T x_j^{k,0} = 0 \quad (2.1)$$

$$Y_{\xi_j}^k = T_{\xi_j}^k - T_{\xi_j}^{k,0} = 0 \quad (2.2)$$

Avec

$$E^k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( -\frac{u}{2} - \frac{D}{\Delta z_k} \right) \quad (2.3)$$

$$F^k = \frac{2D\Delta t}{\omega \Delta z_k^2} + 1 \quad (2.4)$$

$$G^k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{u}{2} - \frac{D}{\Delta z_k} \right) \quad (2.5)$$

Où  $Y_j^k$  (resp.  $Y_{\xi_j}^k$ ) est le résidu de l'équation de transport de  $j^{\text{ème}}$  composant aqueux (resp. sorbé) sur la maille ( $k$ ),  $Tx_j^k$ ,  $Tdx_j^k$  et  $T_{\xi_j}^k$  représentent respectivement les valeurs de  $Tx_j$ ,  $Tdx_j$  et  $T_{\xi_j}$  sur la maille ( $k$ ) au pas du temps ( $n+1$ ) alors que  $Tx_j^{k,0}$  (resp.  $T_{\xi_j}^{k,0}$ ) représente la valeur de  $Tx_j^k$  (resp.  $T_{\xi_j}^k$ ) au pas du temps ( $n$ ).  $\Delta z_k$  est la longueur de la maille  $k$  et  $\Delta t$  la durée du pas du temps.

#### Substitution des équations de la chimie

La substitution des équations de conservation de la matière (1.11) dans (2.1) conduit aux équations suivantes:

$$\begin{aligned} Y_j^k &= E^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k-1} \right) + F^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \right) + \\ &G^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k+1} \right) + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} S_i^k + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^k - Tx_j^{k,0} = 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

De même, en substituant (1.10) dans (2.2) on obtient:

$$Y_{\xi_j}^k = \xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} S_i^k - T_{\xi_j}^{k,0} = 0 \quad (2.7)$$

La substitution des lois d'action de masse ((1.20) et (1.21)) dans (2.6) et (2.7), donne les équations suivantes:

$$\begin{aligned}
 Y_j^k = & E^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{j=1}^{Nx} (X_j^{k-1})^{a_{i,j}} \right) + F^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{j=1}^{Nx} (X_j^k)^{a_{i,j}} \right) + \\
 & G^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{j=1}^{Nx} (X_j^{k+1})^{a_{i,j}} \right) + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} \quad (2.8) \\
 & + \sum_{i=1}^{Np} a p_{ij} C p_i^k - T x_j^{k,0} = 0
 \end{aligned}$$

$$Y_{\xi_j}^k = \xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} - T \xi_j^{k,0} = 0 \quad (2.9)$$

Pour que le système soit fermé, on rajoute les lois d'action de masse pour les réactions de précipitation (1.22):

$$Y p_i^k = K p_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a p_{i,l}} - 1 = 0 \quad (2.10)$$

Avec  $Y p_i^k$  le résidu de la loi d'action de masse de la  $i^{\text{ème}}$  espèce de précipitation.

Le système constitué des équations (2.8) (2.9) et (2.10) représente les équations de transport discrétisées de  $Nx$  composants aqueux et  $N\xi$  composants de sorption et les lois d'action de masse de  $Np$  réactions de précipitation sur toutes les mailles. Les inconnues sont les concentrations des composants aqueux, des composants de sorption et les espèces de précipitation dans les mailles. C'est un système non linéaire de  $(Nx + N\xi + Np)Nmail$  équations à  $(Nx + N\xi + Np)Nmail$  inconnues ( $Nmail$  étant le nombre des mailles). Ce système est résolu par la méthode de Newton-Raphson.

#### Calcul de la matrice Jacobienne

La méthode de Newton Raphson consiste à chercher la solution du système non linéaire à partir d'une solution initiale. La relation entre deux itérations successives est donnée par:

$$\bar{\bar{J}}(X^m) \bar{\Delta}_X = -\bar{F}(X^m) \quad (2.11)$$

Avec  $\bar{\bar{J}}$  la matrice Jacobienne,  $\bar{\Delta}_X$  le déplacement donné par  $\bar{\Delta}_X = X^{m+1} - X^m$  ( $m$  est l'indice de l'itération),  $X$  le vecteur des variables primaires sur les mailles et  $\bar{F}$  le vecteur des résidus. La matrice Jacobienne a la forme suivante:

$$\bar{\bar{J}} = \begin{bmatrix} [A_1] & [C_1] & [0] & [0] & [0] \\ [B_2] & [A_2] & [C_2] & [0] & [0] \\ [0] & \cdot & \cdot & \cdot & [0] \\ [0] & [0] & \cdot & \cdot & [C_{Nmail-1}] \\ [0] & [0] & [0] & [B_{Nmail}] & [A_{Nmail}] \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Avec  $[A_k]$ ,  $[B_k]$  et  $[C_k]$  des matrices blocs de dimension  $(Nx + N\xi + Np)$ . Ces matrices sont définies de la façon suivante:

$$A_{k(1,Nmail)} = \begin{bmatrix} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \\ \frac{\partial Y_{j_1(1,N\xi)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \\ \frac{\partial Y_{j_1(1,Np)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial \xi_{j_2(1,N\xi)}^k} \\ \frac{\partial Y_{j_1(1,N\xi)}^k}{\partial \xi_{j_2(1,N\xi)}^k} \\ [0] \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial Cp_{j_2(1,Np)}^k} \\ [0] \\ [0] \end{array} \right] \\ [0] & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

$$B_{k(1,Nmail)} = \begin{bmatrix} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^{k-1}} \\ [0] \\ [0] \end{array} \right] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

$$C_{k(1,Nmail)} = \begin{bmatrix} \left[ \begin{array}{c} \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^{k+1}} \\ [0] \\ [0] \end{array} \right] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Le calcul de ces matrices est développé dans **l'annexe A**.

#### Code TR-DSA-DS

Pour la formulation Substitution-Discretisation, on a développé le code de calcul TR-DSA-DS (en FORTRAN 95). Ce code permet la modélisation de transport réactif unidimensionnel à l'équilibre thermodynamique, il permet la prise en compte des réactions homogènes

en phase aqueuse comme les réactions acides-bases, de complexation et d'oxydoréduction et des réactions hétérogènes telles que la sorption non isotherme, l'échange d'ions, la complexation de surface et la précipitation/dissolution.

TR-DNA-DS utilise un schéma volumes finis centrés pour la discrétisation des équations de transport. Dans ce code, les systèmes non linéaires sont résolus par la méthode de Newton-Raphson. Pour la résolution des systèmes linéaires, TR-DNA-DS utilise un nouveau solveur direct basé sur l'algorithme unifrontal/multifrontal (Davis & Duff, 1999). Ce solveur est inclus dans la librairie UMFPACK2.2.

Pour la gestion des pas de temps on a implémenté dans TR-DNA-DS un algorithme de pas de temps adaptatif basé sur le nombre d'itérations (Saaltink *et al.*, 2001). Cet algorithme permet de changer automatiquement le pas de temps durant le calcul. Lorsque le nombre d'itérations est grand (supérieur à un maximum donné), le pas de temps est réduit et lorsque le nombre d'itérations est faible (inférieur à un minimum donné), le pas de temps est augmenté (Figure 2.2). Lorsque le pas de temps ne peut pas assurer la convergence, le calcul se refait avec un pas de temps plus petit.

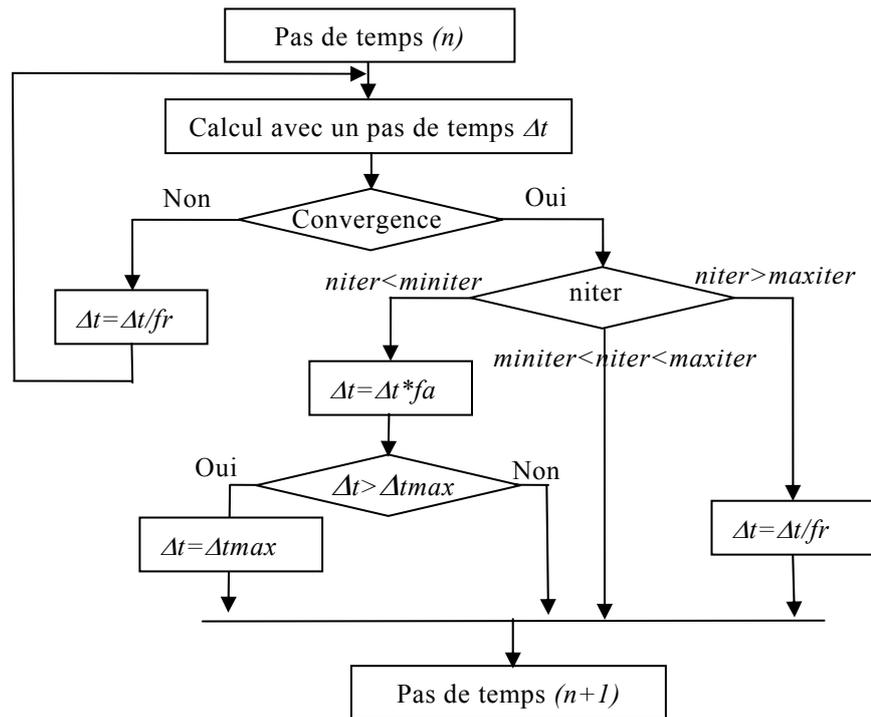


Figure 2.2: Diagramme de l'algorithme pour le contrôle de pas de temps.  $fr$  (resp.  $fa$ ) est un paramètre pour réduire (resp. augmenter) le pas de temps ( $fr$  et  $fa > 1$ ).  $niter$  le nombre d'itérations de la méthode de Newton-Raphson.  $maxiter$  (resp.  $miniter$ ) est le nombre maximum (resp. minimum) d'itérations pour le changement de pas de temps.

### 2.2.2. La formulation DSA-SD

Cette formulation est développée par Jennings *et al.*, (1982) et Bäverman *et al.*, (1999). Dans DSA-SD, la substitution des équations de chimie se fait avant la discrétisation des équations de transport. Le système non linéaire obtenu est résolu avec la méthode de Newton-Raphson.

#### *Substitution des équations de chimie dans les équations de transport*

On substitue tout d'abord les équations (1.11) dans (1.75) pour obtenir l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ X_j + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} as_{ij} S_i + \sum_{i=1}^{Np} ap_{ij} Cp_i \right] = \\ D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( X_j + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i \right) - u \frac{\partial}{\partial z} \left( X_j + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

En explicitant les dérivées:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_j}{\partial t} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} as_{ij} \frac{\partial S_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^{Np} ap_{ij} \frac{\partial Cp_i}{\partial t} = \\ D \frac{\partial^2 X_j}{\partial z^2} + D \left( \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - u \frac{\partial X_j}{\partial z} - u \left( \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Pour calculer les dérivées, on utilise les lois d'action de masse ((1.20) et (1.21)):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = C_i \sum_{m=1}^{Nx} \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial X_m}{\partial t} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = C_i \sum_{m=1}^{Nx} \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial X_m}{\partial z} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = S_i \left( \sum_{m=1}^{Nx} \frac{as_{im}}{X_m} \frac{\partial X_m}{\partial t} + \sum_{m=1}^{N\xi} \frac{a\xi_{im}}{\xi_m} \frac{\partial \xi_m}{\partial t} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = C_i \sum_{m=1}^{N_x} \left( -\frac{a_{im}}{(X_m)^2} \left( \frac{\partial X_m}{\partial z} \right)^2 + \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial X_m}{\partial z} \sum_{n=1}^{N_x} \frac{a_{in}}{X_n} \frac{\partial X_n}{\partial z} + \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial^2 X_m}{\partial z^2} \right) \quad (2.21)$$

Ces dérivées sont remplacées par leurs valeurs dans l'équation (2.17) pour obtenir l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_j}{\partial t} + \sum_{m=1}^{N_x} \frac{1}{X_m} \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{ij} a_{im} C_i \frac{\partial X_m}{\partial t} + \sum_{m=1}^{N_x} \frac{1}{X_m} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a s_{ij} a s_{im} S_i \frac{\partial X_m}{\partial t} + \\ \sum_{m=1}^{N_\xi} \frac{1}{\xi_m} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a s_{ij} a \xi_{im} S_i \frac{\partial \xi_m}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N_p} a p_{ij} \frac{\partial C p_i}{\partial t} = \\ D \frac{\partial^2 X_j}{\partial z^2} - U \frac{\partial X_j}{\partial z} - u \left( \sum_{m=1}^{N_x} \frac{1}{X_m} \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{im} a_{ij} C_i \frac{\partial X_m}{\partial z} \right) + \\ D \left( \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{ij} C_i \sum_{m=1}^{N_x} \left( -\frac{a_{im}}{(X_m)^2} \left( \frac{\partial X_m}{\partial z} \right)^2 + \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial X_m}{\partial z} \sum_{n=1}^{N_x} \frac{a_{in}}{X_n} \frac{\partial X_n}{\partial z} + \frac{a_{im}}{X_m} \frac{\partial^2 X_m}{\partial z^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

#### Discrétisation des équations de transport

La discrétisation spatiale de cette équation se fait par le même schéma que la formulation DSA-DS (volumes finis centrés avec une formulation implicite en temps). L'intégration de l'équation (2.22) sur la maille ( $k$ ) donne:

$$\begin{aligned} Y_j^k = X_j^k - X_j^{k,0} + \left[ \sum_{m=1}^{N_x} (\alpha_{j,m}^k + \varphi_{j,m}^k) - \sum_{m=1}^{N_x} (\alpha_{j,m}^k + \varphi_{j,m}^k) \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right] + \\ \left[ \sum_{m=1}^{N_\xi} \gamma_{j,m}^k - \sum_{m=1}^{N_\xi} \gamma_{j,m}^k \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right] + \sum_{i=1}^{N_p} a p_{ij} C p_i^k - \sum_{i=1}^{N_p} a p_{ij} C p_i^{k,0} + u \Delta t \left[ \frac{X_j^{k+1} - X_j^{k-1}}{2 \Delta z} \right] \\ - D \Delta t \left[ \frac{X_j^{k+1} - 2 X_j^k + X_j^{k-1}}{\Delta z^2} \right] - \beta_j^k = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Avec

$$\alpha_{j,m}^k = \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{ij} a_{im} C_i^k \quad (2.24)$$

$$\varphi_{j,m}^k = \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij} a_{im} S_i^k \quad (2.25)$$

$$\gamma_{j,m}^k = \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij} a_{im}^{\xi} S_i^k \quad (2.26)$$

$$\beta_j^k = \Delta t \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \sum_{m=1}^{Nx} [e_{i,m}^k + f_{i,m}^k + g_{i,m}^k + h_{i,m}^k] \quad (2.27)$$

$$e_{i,m}^k = -D \frac{a_{im}}{(X_m^k)^2} \frac{(X_m^{k+1})^2 + 2(X_m^k)^2 + (X_m^{k-1})^2 - 2X_m^k(X_m^{k+1} + X_m^{k-1})}{2\Delta z^2} \quad (2.28)$$

$$f_{i,m}^k = D \sum_{n=1}^{Nx} \left( \frac{a_{im} a_{in}}{X_m^k X_n^k} + \frac{X_m^{k+1} X_n^{k+1} + X_m^k (2X_n^k - X_n^{k+1} - X_n^{k-1}) + X_m^{k-1} X_n^{k-1} - X_n^k (X_m^{k+1} + X_m^{k-1})}{2\Delta z^2} \right) \quad (2.29)$$

$$g_{i,m}^k = D \frac{a_{im}}{X_m^k} \frac{X_m^{k+1} - 2X_m^k + X_m^{k-1}}{\Delta z^2} \quad (2.30)$$

$$h_{i,m}^k = -u \frac{a_{im}}{X_m^k} \left( \frac{X_m^{k+1} - X_m^{k-1}}{2\Delta z} \right) \quad (2.31)$$

L'application de la même procédure sur l'équation (1.76) donne

$$Y \xi_j^k = \xi_j^k - \xi_j^{k,0} + \sum_{m=1}^{Nx} \left( 1 - \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right) \chi_{j,m}^k + \sum_{m=1}^{N\xi} \left( 1 - \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right) \varepsilon_{j,m}^k = 0 \quad (2.32)$$

Avec

$$\chi_{j,m}^k = \sum_{i=1}^{Ns} a_{ij} a_{im} S_i^k \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_{j,m}^k = \sum_{i=1}^{Ns} a_{ij} a_{im}^{\xi} S_i^k \quad (2.34)$$

Pour que le système soit fermé, les lois d'action de masse pour les réactions de précipitation sont ajoutées:

$$Yp_i^k = Kp_i \cdot \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{ap_{i,l}} - 1 = 0 \quad (2.35)$$

Le système constitué des équations (2.23), (2.32) et (2.35) représente les équations discrétisées. Les inconnues de ce système sont les concentrations des composants aqueux et des composants de sorption et les espèces de précipitation sur les mailles. Ce système est linéarisé par la méthode de Newton-Raphson.

#### *Calcul de la matrice Jacobienne*

La matrice Jacobienne de système obtenu par la formulation SD est de la même forme que celle de la formulation DS (2.12). Cette matrice est calculée analytiquement dans **l'annexe B**.

#### *Code TR-DSA-SD*

Pour cette formulation on a développé le code de calcul TR-DSA-SD (FORTRAN 95). Ce code permet la modélisation de transport réactif unidimensionnel à l'équilibre thermodynamique.

TR-DSA-SD utilise les mêmes algorithmes et les mêmes méthodes numériques que TR-DSA-DS.

---

## **2.3 L'approche DAE (Differential algebraic equations)**

Cette approche est développée par plusieurs auteurs (Miller & Benson, 1983; Lichtner, 1985; Haidar & Erhel, 2004; Dieuleveult & Erhel, 2006; Amir & Kern, 2006). Elle a été intégrée dans plusieurs codes de calcul (CHMTRN (Miller, 1983) et CHMTRNS (Noorishad *et al.*, 1987)). La différence entre ces auteurs est essentiellement due au choix des variables primaires indépendantes. Haidar & Erhel (2004) et Amir & Kern (2006) utilisent les concentrations totales des composants et les concentrations des composants comme variables primaires. Ils montrent que cette méthode est plus précise que la séparation d'opérateurs non itérative (SNIA) mais ils soulignent qu'elle ne permet pas de traiter les réactions de précipitation/dissolution.

Dans ce travail, on a adopté la formulation développée par Miller & Benson (1983) et par Lichtner (1985) car elle permet de traiter les réactions de précipitation/dissolution. Cette formulation utilise les concentrations de toutes les espèces comme variables primaires indépendantes.

DAE consiste à résoudre les équations de transport et de chimie simultanément et dans un seul système (Yeh & Tripathi, 1991). Elle nécessite les étapes suivantes:

- Transformation des équations aux dérivées partielles de transport en équations différentielles ordinaires (ODE: Ordinary Differential Equation) par discrétisation de l'opérateur de transport.
- Les équations différentielles ordinaires résultantes sont couplées avec les équations algébriques non linéaires de chimie pour former un système d'équations différentielles algébriques (DAE: Differential Algebraic Equation).
- Le système DAE résultant est résolu par la méthode d'Euler (Backward Euler method). Cette méthode permet de transformer le système DAE en un système algébrique non linéaire.
- Le système non linéaire obtenu est résolu par la méthode de Newton-Raphson.

Cette approche est relativement simple à mettre en œuvre. Le temps de calcul de la matrice Jacobienne est réduit car une partie de cette matrice est constante (cette partie est calculée une seule fois). L'inconvénient de DAE est la grande taille du système non linéaire à résoudre car le nombre de variables primaires indépendantes est plus grand que celui de DSA (Yeh & Tripathi, 1989).

---

### 2.3.1 Discrétisation spatiale des équations de transport

L'opérateur de transport pour le composant aqueux ( $X_j$ ) est donné par:

$$L(Td_j) = -u \frac{\partial Td_j}{\partial z} + D \frac{\partial^2 Td_j}{\partial z^2} \quad (2.36)$$

La discrétisation de cette équation avec un schéma VF donne:

$$\tilde{L}(Td_j) = -u \frac{Td_j^{k+1} - Td_j^{k-1}}{2\Delta z} + D \frac{Td_j^{k+1} - 2Td_j^k + Td_j^{k-1}}{\Delta z^2} \quad (2.37)$$

On peut écrire alors le système d'équations différentielles ordinaires (ODE) résultant:

$$\omega \frac{\partial T_j^k}{\partial t} = -u \frac{Td_j^{k+1} - Td_j^{k-1}}{2\Delta z} + D \frac{Td_j^{k+1} - 2Td_j^k + Td_j^{k-1}}{\Delta z^2} = E^k Td_j^{k-1} + F^k Td_j^k + G^k Td_j^{k+1} \quad (2.38)$$

$$\text{Avec } E^k = \frac{1}{\Delta z} \left( \frac{u}{2} + \frac{D}{\Delta z} \right), \quad F^k = -\frac{2D}{\Delta z^2} \quad \text{et} \quad G^k = \frac{1}{\Delta z} \left( -\frac{u}{2} + \frac{D}{\Delta z} \right)$$

### 2.3.2 Substitution de la loi de conservation de la matière

Dans l'équation (2.38) on substitue les équations de conservation de la matière (1.11), on obtient:

$$\begin{aligned} \omega \frac{\partial}{\partial t} \left[ X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} S_i^k + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^k \right] = \\ E^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k-1} \right) \\ + F^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \right) + G^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k+1} \right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

En explicitant les dérivées temporelles, on peut écrire:

$$\begin{aligned} \left[ \omega \frac{\partial X_j^k}{\partial t} + \omega \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} \frac{\partial C_i^k}{\partial t} + \omega \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} \frac{\partial S_i^k}{\partial t} + \omega \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} \frac{\partial C_{p_i}^k}{\partial t} \right] = \\ E^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k-1} \right) + F^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \right) + G^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k+1} \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

L'équation (2.40) est résolue par la méthode d'Euler avec une formulation implicite, ce qui donne l'équation suivante:

$$\begin{aligned} X_j^k - X_j^{k,0} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k - \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k,0} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} S_i^k - \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} S_i^{k,0} \\ + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^k - \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^{k,0} = \\ E'^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k-1} \right) + F'^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \right) + G'^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k+1} \right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Avec  $E'^k = E^k \Delta t / \omega$ ,  $F'^k = F^k \Delta t / \omega$  et  $G'^k = G^k \Delta t / \omega$ .

$X_j^{k,0}$ ,  $C_i^{k,0}$ ,  $S_i^{k,0}$  et  $C_{p_i}^{k,0}$  sont respectivement les concentrations de composant  $X_j^k$ , de l'espèce aqueuse  $C_i^k$ , l'espèce de sorption  $S_i^k$  et l'espèce de précipitation  $C_{p_i}^k$  au pas de temps ( $n$ ).

Ainsi la discrétisation de l'équation de conservation de la masse pour le composant aqueux  $\xi_j$  permet d'écrire:

$$\xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} S_i^k - \xi_j^{k,0} - \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} S_i^{k,0} = 0 \quad (2.42)$$

### 2.3.3 Couplage avec les lois d'action de masse

Les équation (2.41) et (2.42) sont couplées avec les équations non linéaires de chimie ((1.20), (1.21) et (1.22)) et résolues par la méthode de Newton-Raphson. Le système non linéaire obtenu est donné par:

$$\begin{aligned} Y_{j(j=1,Nx)}^k &= X_j^k - X_j^{k,0} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k - \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k,0} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} S_i^k - \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} S_i^{k,0} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^k - \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C_{p_i}^{k,0} \\ -E'^k \left( X_j^{k-1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k-1} \right) &- F'^k \left( X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^k \right) - G'^k \left( X_j^{k+1} + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} C_i^{k+1} \right) = 0 \end{aligned}$$

$$Y_{\xi_{j(j=1,N\xi)}}^k = \xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} S_i^k - \xi_j^{k,0} - \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} S_i^{k,0} = 0$$

$$Y_{C_{i(i=Nx+1,Nc)}}^k = C_i^k - k_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{il}} = 0$$

$$Y_{S_{i(i=N\xi+1,Ns)}}^k = S_i^k - k_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{\xi_{il}}} = 0$$

$$Y_{P_i}^k = K_{p_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{p_{i,l}}} - 1 = 0 \quad (2.43)$$

Où  $Y_j^k$  (resp.  $Y_{\xi_j}^k$ ) est le résidu de l'équation de transport du  $j^{\text{ème}}$  composant aqueux (resp. sorbé) sur la maille ( $k$ ).  $Y_{C_i}^k$ ,  $Y_{S_i}^k$  et  $Y_{P_i}^k$  sont respectivement les résidu de la loi d'action de masse de la réaction de formation des espèces  $C_i$ ,  $S_i$  et  $C_{p_i}$  sur la maille ( $k$ ).

### 2.3.4 Calcul de la matrice Jacobienne

La matrice Jacobienne du système obtenu par l'approche DAE est de la même forme que (2.12), avec  $A_k$ ,  $B_k$  et  $C_k$  des matrices carrées de dimension  $(Nc + Ns + Np)$ .

$$A_{k(1.Nmail)} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \\ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^k} \end{bmatrix} & [0] & \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial S_{j_2}^k} \\ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} \end{bmatrix} \\ [0] & \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{\xi_{j_1}^k}}{\partial \xi_{j_2}^k} \\ \frac{\partial Y_{\xi_{j_1}^k}}{\partial S_{j_2}^k} \end{bmatrix} & [0] \\ \begin{bmatrix} \frac{\partial YC_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \\ \frac{\partial YC_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^k} \end{bmatrix} & [0] & [0] \\ \begin{bmatrix} \frac{\partial YS_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \\ \frac{\partial YS_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \end{bmatrix} & [0] & \begin{bmatrix} \frac{\partial YS_{j_1}^k}{\partial S_{j_2}^k} \\ \frac{\partial YS_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \frac{\partial YP_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \\ \frac{\partial YP_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^k} \end{bmatrix} & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

$$B_{k(1.Nmail)} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} \\ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^{k-1}} \end{bmatrix} & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

$$C_{k(1.Nmail)} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} \\ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^{k+1}} \end{bmatrix} & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

Le calcul de ces matrices est développé dans l'**annexe C**.

Ainsi on peut remarquer que pour les matrices  $A_k$ ,  $B_k$  et  $C_k$  les deux premières lignes sont constantes (ne dépendent pas des concentrations).

---

### 2.3.5 Code TR-DAE

Pour l'approche DAE, on a développé le code de calcul TR-DAE. Ce code est développé en FORTRAN 95.

Dans ce code, on a utilisé les mêmes techniques que TR-DSA-DS et TR-DSA-SD. Pour la gestion de pas de temps on a utilisé aussi l'algorithme basé sur le nombre d'itérations. Dans le cas où le pas de temps est invariant, la partie constante de la matrice Jacobienne est calculée une seule fois.

---

## 2.4 L'approche séquentielle non itérative (SNIA)

SNIA est la formulation standard de l'approche de séparation d'opérateur. Elle est développée par plusieurs auteurs (Appelo & Willemsen, 1987; Herzer & Kinzelbach, 1989; Liu & Narasimhan, 1989; Miller & Rabideau, 1993; Walter *et al.*, 1994; Parkhurst, 1995; Engesgaard & Traberg, 1996; Steefel & MacQuarrie, 1996; Barry *et al.*, 1997; Le Gallo *et al.*, 1998; Yabusaki *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Carrayrou, 2001) et elle a été intégrée à plusieurs codes de calcul (PHREEQM (Appelo & Willemsen, 1987); DYNAMIX (Liu & Narasimhan, 1989); MINTRAN (Walter *et al.*, 1994), PHREEQC (Parkhurst, 1995), MOC-PHREEQE (Engesgaard & Taberg, 1996), DIAPHORE (Le Gallo *et al.*, 1998); SPECY (Carrayrou, 2001)). SNIA consiste à résoudre les opérateurs de transport et de chimie successivement. Les équations de transport sont résolues sur le pas de temps ( $\Delta t$ ), puis les concentrations obtenues sont utilisées comme concentrations initiales pour la résolution des équations de chimie.

---

### 2.4.1 Résolution des équations de transport

Dans un premier temps, SNIA consiste à résoudre les équations de transport non réactif pour chaque composant aqueux. Pour un composant  $X_{j(j=1..Nx)}$ , cette équation est donné par:

$$\omega \frac{\partial Tdx_j}{\partial t} = L(Tdx_j) \quad (2.47)$$

L'équation (2.47) est discrétisée par un schéma volumes finis centrés implicite en temps. La méthode des volumes finis consiste à intégrer l'équation (2.47) sur une maille quelconque ( $k$ ):

$$E^k Tdx_j^{k-1,*} + F^k Tdx_j^{k,*} + G^k Tdx_j^{k+1,*} - Tdx_j^{k,0} = 0 \quad (2.48)$$

Avec  $E^k$ ,  $F^k$  et  $G^k$  définis par les équations (2.3), (2.4) et (2.5) respectivement.

$Tdx_j^{k,*}$  (resp.  $Tdx_j^{k,0}$ ) est la concentration totale dissoute intermédiaire (resp. initiale) de composant  $X_j$ .

L'écriture de cette équation sur toutes les mailles aboutit au système linéaire suivant:

$$\left[ \bar{A} \right] Tdx_j^* = \bar{B} \quad (2.49)$$

Avec  $\left[ \bar{A} \right]$  une matrice tridiagonale de dimension  $(Nmail \times Nmail)$ .

Dans notre cas (la diffusion moléculaire est la même pour tous les composants), la matrice  $\left[ \bar{A} \right]$  est constante.  $Tdx_j^*$  le vecteur des concentrations intermédiaires de composant  $X_j$  sur toutes les mailles et  $\bar{B}$  le vecteur du second membre qui regroupe les conditions aux limites et les concentrations au pas de temps  $(n)$ .

Ce calcul est refait pour  $j=1..Nx$  afin de calculer les concentrations intermédiaires de tous les composants aqueux.

#### 2.4.2 Résolution des équations de chimie

Dans un second temps, SNIA consiste à résoudre l'opérateur de chimie sur chaque maille. Sur une maille quelconque  $(k)$ , cet opérateur est donné par les équations suivantes.

$$Tdx_j^k + Tfx_j^k = X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{i,l}} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} Cp_i^k \quad (2.50)$$

$$T\xi_j^k = \xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij}} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} \quad (2.51)$$

$$Kp_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{ap_{i,l}} - 1 = 0 \quad (2.52)$$

Ces équations sont résolues en utilisant  $(Tdx_j^{k,*})$  comme concentration initiale. Ainsi, le système non linéaire à résoudre sera formé par les trois équations suivantes:

$$Yx_j^k = X_j^k + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{il}} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{sij} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} + \sum_{i=1}^{Np} a_{p_{ij}} C p_i^k - Tdx_j^{k,*} - Tfx_j^{k,0} = 0 \quad (2.53)$$

$$Y\xi_j^k = \xi_j^k + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{s_{ij}} K_{s_i} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{s_{il}}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^k)^{a_{s_{il}}} - T\xi_j^{k,0} = 0 \quad (2.54)$$

$$Yp_i^k = K p_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{a_{p_{i,j}}} - 1 = 0 \quad (2.55)$$

Ce système est formé par  $(Nx + N\xi + Np)$  équations. Il est linéarisé par une combinaison de la méthode de Newton-Raphson et la méthode des fractions continues positives (Carrayrou *et al.*, 2002).

#### La méthode de Newton-Raphson

La méthode de Newton-Raphson nécessite le calcul de la matrice Jacobienne. Cette matrice admet la forme suivante:

$$\bar{\bar{J}} = \begin{bmatrix} \left[ \frac{\partial Yx_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right] & \left[ \frac{\partial Yx_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \right] & \left[ \frac{\partial Yx_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} \right] \\ \left[ \frac{\partial Y\xi_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right] & \left[ \frac{\partial Y\xi_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \right] & 0 \\ \left[ \frac{\partial Yp_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right] & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

La dimension de  $\bar{\bar{J}}$  est  $(Nx + N\xi + Np) \times (Nx + N\xi + Np)$ . Le calcul des dérivées est développé dans l'**annexe D**.

#### La méthode des fractions continues positives

La méthode des fractions continues positives est développée par Carrayrou *et al.*, (2002). Pour illustrer cette méthode, on considère le système non linéaire suivant qui représente l'opérateur de chimie sans les réactions de précipitation:

$$Yx_j = X_j + \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{a_{il}} + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} as_{ij} Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} - Tx_j = 0 \quad (2.57)$$

$$Y\xi_j = \xi_j + \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi ij} Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} - T\xi_j = 0 \quad (2.58)$$

Pour résoudre ce système, la méthode des fractions continues positives consiste à diviser les résidus des équations (2.57) et (2.58) en deux parties. Deux valeurs sont déterminées pour chaque résidu, la somme des réactives et la somme des produits. L'adjectif réactive (resp. produit) correspond à l'espèce  $C_i$  où le composant est un réactif ( $a_{ij} > 0$ ) (resp. produit  $a_{ij} < 0$ ).

Pour l'équation (2.57), les deux sommes sont définies de la façon suivante:

Si  $Tx_j \geq 0$

$$SumYx_j^{reac} = X_j + \sum_{a_{ij}>0} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{a_{il}} + \sum_{as_{ij}>0} as_{ij} Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} \quad (2.59)$$

$$SumYx_j^{prod} = Tx_j + \sum_{a_{ij}<0} |a_{ij}| K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{a_{il}} + \sum_{as_{ij}<0} |as_{ij}| Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} \quad (2.60)$$

Si  $Tx_j < 0$

$$SumYx_j^{reac} = |Tx_j| + X_j + \sum_{a_{ij}>0} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{a_{il}} + \sum_{as_{ij}>0} as_{ij} Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} \quad (2.61)$$

$$SumYx_j^{prod} = \sum_{a_{ij}<0} |a_{ij}| K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{a_{il}} + \sum_{as_{ij}<0} |as_{ij}| Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l)^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l)^{a_{\xi il}} \quad (2.62)$$

Pour l'équation (2.58), les deux sommes sont données par:

Si  $T_{\xi_j} \geq 0$

$$SumY_{\xi_j}^{\xi_{react}} = \xi_j + \sum_{a_{\xi_{ij}} > 0} a_{\xi_{ij}} K_{S_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{S_i l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l)^{a_{\xi_{il}}} \quad (2.63)$$

$$SumY_{\xi_j}^{\xi_{prod}} = T_{\xi_j} + \sum_{a_{\xi_{ij}} < 0} |a_{\xi_{ij}}| K_{S_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{S_i l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l)^{a_{\xi_{il}}} \quad (2.64)$$

Si  $T_{\xi_j} < 0$

$$SumY_{\xi_j}^{\xi_{react}} = |T_{\xi_j}| + \xi_j + \sum_{a_{\xi_{ij}} > 0} a_{\xi_{ij}} K_{S_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{S_i l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l)^{a_{\xi_{il}}} \quad (2.65)$$

$$SumY_{\xi_j}^{\xi_{prod}} = \sum_{a_{\xi_{ij}} < 0} |a_{\xi_{ij}}| K_{S_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l)^{a_{S_i l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l)^{a_{\xi_{il}}} \quad (2.66)$$

Les relations entre deux itérations successives de la méthode des fractions continues positives sont données par:

$$X_j^{m+1} = \theta_{X_j} X_j^m \left( \frac{SumY_{X_j}^{react,m}}{SumY_{X_j}^{prod,m}} \right)^{1/a_{i_0j}} + (1 - \theta_{X_j}) X_j^m \quad (2.67)$$

$$\xi_j^{m+1} = \theta_{\xi_j} \xi_j^m \left( \frac{SumY_{\xi_j}^{\xi_{react,m}}}{SumY_{\xi_j}^{\xi_{prod,m}}} \right)^{1/a_{\xi_{i_0j}}} + (1 - \theta_{\xi_j}) \xi_j^m \quad (2.68)$$

Avec ( $m$ ) le numéro de l'itération,  $a_{i_0j}$  est le plus petit coefficient stoechiométrique positive.  $\theta_{X_j}$  et  $\theta_{\xi_j}$  sont des coefficients entre 0 et 1 qui assure la convergence, il sont calculés par les relations suivantes:

Si ( $SumY_{X_j}^{react} > SumY_{X_j}^{prod}$ ) alors:

$$\theta_{X_j} = 0.9 - 0.8 \frac{SumY_{X_j}^{prod}}{SumY_{X_j}^{react}} \quad (2.69)$$

Si ( $SumY_{\xi_j}^{\xi_{react}} > SumY_{\xi_j}^{\xi_{prod}}$ ) alors:

$$\theta_{X_j} = 0.9 - 0.8 \frac{Sum Y \xi_j^{\xi_{prod}}}{Sum Y \xi_j^{\xi_{react}}} \quad (2.70)$$

Si  $(Sum Y x_j^{react} < Sum Y x_j^{prod})$  alors:

$$\theta_{X_j} = 0.9 - 0.8 \frac{Sum Y x_j^{react}}{Sum Y x_j^{prod}} \quad (2.71)$$

Si  $(Sum Y \xi_j^{\xi_{react}} < Sum Y \xi_j^{\xi_{prod}})$  alors:

$$\theta_{X_j} = 0.9 - 0.8 \frac{Sum Y \xi_j^{\xi_{react}}}{Sum Y \xi_j^{\xi_{prod}}} \quad (2.72)$$

---

### 2.4.3 Code SPECY-NI (Non Itérative)

Pour SNIA on a utilisé le code SPECY-NI développé à L'IMFS (Carrayrou, 2001). SPECY-NI est un code de calcul pour la modélisation de transport réactif à l'équilibre thermodynamique, il permet la prise en compte des réactions homogènes en phase aqueuse comme les réactions acides-bases, de complexation et d'oxydoréduction, et des réactions hétérogènes telles que la précipitation-dissolution, l'échange d'ions, la complexation de surface (modèle à capacité constante, à couche diffuse, *basic Stern* ou triple couche), la précipitation de surface et les équilibres gaz-liquide pour des gaz parfaits et des gaz de van der Waals. La correction d'activité est possible (relation de Davies, Debye-Hückel ou Güntelberg). Les nombres d'espèces et de réactions différentes sont théoriquement infinis (limités par les capacités informatiques).

La version initiale de SPECY-NI utilise une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes hybrides pour la résolution des équations de transport non réactif. La méthode des éléments finis discontinus est utilisée pour la résolution d'opérateur d'advection alors que l'opérateur de dispersion est résolu par la méthode des éléments finis mixtes hybrides.

Dans ce travail, on a développé une deuxième version de SPECY-NI, en utilisant pour la résolution des équations de transport le même schéma que celui de TR-DSA-DS, TR-DSA-SD et TR-DAE (volumes finis centrés avec une formulation implicite en temps). Le schéma volumes finis conduit à des systèmes linéaires avec des matrices tridiagonales. Ces systèmes sont résolus par l'algorithme de Thomas.

Pour la résolution des équations de chimie, SPECY-NI utilise principalement la méthode de Newton-Raphson. Cependant, l'introduction de non linéarités supplémentaires dans le modèle de chimie à l'équilibre thermodynamique (précipitation-dissolution, correction électrostatique pour la complexation de surface et correction d'activité) peut entraîner la non convergence de la méthode de Newton-Raphson. Afin de remédier à ce problème, SPECY-NI combine la méthode de Newton-Raphson avec la méthode des fractions continues positives ce qui permet d'obtenir la solution pour tous les cas étudiés. De plus, la robustesse de la méthode de Newton-Raphson est également renforcée en imposant le respect de l'Intervalle Chimiquement Acceptable (CAI, ensemble des valeurs que peuvent prendre les concentrations sans violer les lois de conservation). Ce nouvel algorithme introduit dans le code de calcul SPECY-NI s'est révélé non seulement plus robuste, mais aussi plus rapide que les autres méthodes actuellement utilisées.

Pour la gestion de pas de temps, on a intégré à SPECY-NI un algorithme basé sur le calcul d'erreur à posteriori. Cet algorithme est présenté dans la figure (2.3). Pour progresser d'un niveau de temps ( $n$ ) à un niveau de temps ( $n+1$ ) on utilise deux schémas: Dans le premier schéma on fait le calcul avec un seul pas de temps ( $\Delta t$ ). Dans le second schéma on effectue deux calculs avec un pas de temps de ( $\Delta t/2$ ). Soit  $C$  (resp.  $C^*$ ) la solution obtenue avec un seul calcul (resp. deux calculs), l'erreur peut être estimée par:

$$Er = \frac{C - C^*}{C^*} \quad (2.73)$$

Si cette erreur est inférieure à une tolérance fixée, le prochain pas de temps est augmenté (le pas de temps est multiplié par  $fa > 1$ ).

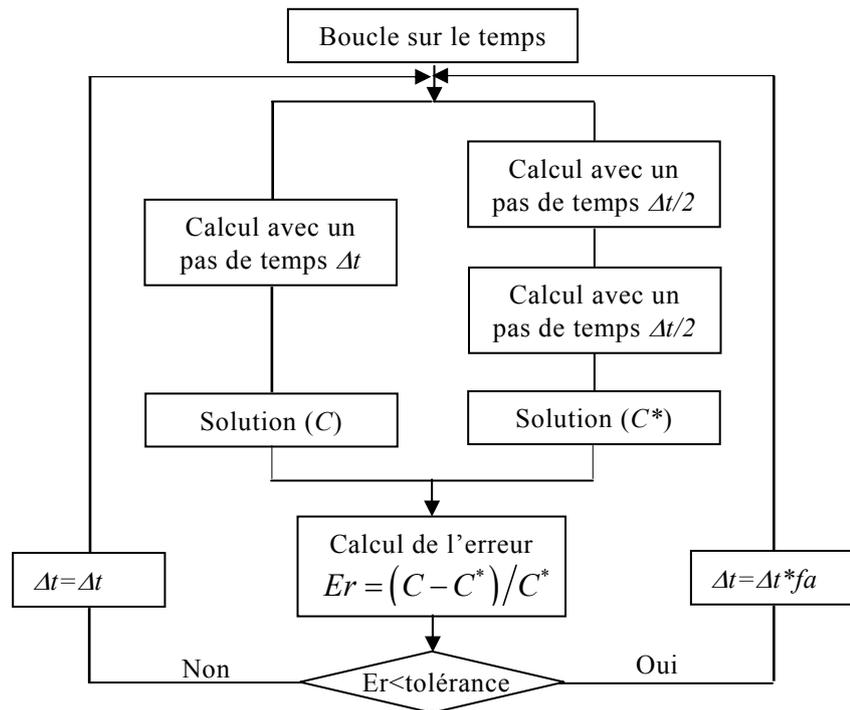


Figure 2.3: Algorithme de gestion de pas de temps pour le code SPECY-NI.

## 2.5 L'approche séquentielle itérative (SIA)

La procédure de séparation d'opérateurs dans SNIA introduit une erreur intrinsèque proportionnelle au pas de temps. Afin de minimiser cette erreur, plusieurs auteurs proposent une approche itérative de séparation d'opérateur (Yeh & Tripathi, 1991; Engesgaard & Kipp, 1992; Šimůnek & Suarez, 1994; Schäfer *et al.*, 1998; Tebes-Stevens *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Carrayrou, 2001; Xu & Pruess, 2001; Van der Lee *et al.*, 2003). L'approche SIA est intégrée à plusieurs codes de calcul (HYDROGEOCHEM (Yeh & Tripathi, 1990), MST1D (Engesgaard & Kipp, 1992), UNSATCHEM (Šimůnek & Suarez, 1994), OS3D (Steeffel & Yabusaki, 1995), TBS (Schäfer *et al.*, 1998), FERREACT (Tebes-Stevens *et al.*, 1998), TRANQUI (Xu *et al.*, 1999), SPECY (Carrayrou, 2001), HYTEC (Van der Lee *et al.*, 2003)). Elle consiste à résoudre séparément les opérateurs de transport et de chimie et à répéter cette procédure jusqu'à la convergence. Pour passer d'un pas de temps ( $n$ ) à ( $n+1$ ), SIA nécessite les étapes suivantes:

1- Résolution des équations de transport en traitant la chimie comme terme puit/source estimé à l'itération précédente. Soit ( $m$ ) le numéro de l'itération, l'équation à résoudre est donné par:

$$\omega \frac{\partial Tdx_j^{*,m}}{\partial t} = L(Tdx_j^{*,m}) - \omega \frac{\partial Tfx_j^{m-1}}{\partial t} \quad (2.74)$$

Avec  $Tdx_j^{*,m}$  la concentration totale dissoute intermédiaire de composant  $X_j$  à l'itération ( $m$ ).  $Tfx_j^{m-1}$  la concentration totale fixe de composant  $X_j$  à l'itération précédente.

Cette équation est discrétisée par un schéma volumes finis centrés avec une formulation implicite pour le temps. La forme discrétisée de cette équation est donnée par:

$$E^k Tdx_j^{k-1,*m} + F^k Tdx_j^{k,*m} + G^k Tdx_j^{k+1,*m} + Tfx_j^{k,m-1} - Tfx_j^{k,0} - Tdx_j^{k,0} = 0 \quad (2.75)$$

Avec  $E^k$ ,  $F^k$  et  $G^k$  définis par les équations (2.3), (2.4) et (2.5) respectivement.

En écrivant l'équation (2.75) sur toutes les mailles on obtient le système linéaire suivant.

$$\left[ \bar{A} \right] Tdx_j^{*,m} = \bar{B} \quad (2.76)$$

Cette fois le vecteur du second membre ( $\bar{B}$ ) regroupe les conditions aux limites, les concentrations au pas de temps ( $n$ ) et un terme puit/source qui représente le terme réactif.

La résolution du système (2.76) permet de calculer les concentrations totales dissoutes de composant  $X_j$  à l'itération ( $m$ ) sur toutes les mailles.

2- L'étape 1 est faite pour tous les composants.

3-Résolution de l'opérateur de chimie sur chaque maille en utilisant  $Tdx_j^{*,m}$  comme concentration initiale.

Sur une maille quelconque ( $k$ ), les équations de chimie sont données par:

$$\begin{aligned} Yx_j^k &= X_j^{k,m} + \sum_{i=Nc+1}^{Nc} a_{ij} K_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^{k,m})^{a_{il}} \\ &+ \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij} Ks_i \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^{k,m})^{as_{il}} \prod_{l=1}^{N\xi} (\xi_l^{k,m})^{a_{\xi il}} \\ &+ \sum_{i=1}^{Np} ap_{ij} Cp_i^{k,m} - Tdx_j^{k,*m} + Tfx_j^{k,0} = 0 \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$Y_{\xi_j}^k = \xi_j^{k,m} + \sum_{i=N_{\xi}+1}^{N_s} a_{\xi_{ij}} K_{S_i} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^{k,m})^{a_{S_i l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l^{k,m})^{a_{\xi_{il}}} - T_{\xi_j}^{k,0} = 0 \quad (2.78)$$

$$Y P_i^k = K P_i \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^{k,m})^{a_{P_i l}} - 1 = 0 \quad (2.79)$$

La résolution de ces équations permet de calculer  $X_j^{k,m}$ ,  $\xi_j^{k,m}$  et  $Cp_i^{k,m}$ .

4- Calcul des  $Tdx_j^m$  et  $Tfx_j^m$  en remplaçant  $X_j^{k,m}$ ,  $\xi_j^{k,m}$  et  $Cp_i^{k,m}$  dans les équations (1.20), (1.21) et (1.11).

5-Refaire 1 à 5 jusqu'à la convergence ( $\|Tdx_j^m - Tdx_j^{m-1}\| < \text{tolérance}$ ).

### 2.5.1 Code SPECY-I (Itérative)

Pour SIA on a utilisé la version itérative du code SPECY (SPECY-I). Pour la gestion du pas de temps on a intégré à cette version un schéma de pas de temps adaptatif basé sur le nombre des itérations entre les opérateurs de transport et de chimie (figure 2.2).

## 2.6 Traitement des réactions de précipitation/dissolution

Les réactions de précipitation/dissolution présentent deux particularités qui rendent leur modélisation difficile. Ce sont des réactions à *seuil*. Dans le cas de la précipitation, tant que l'indice de saturation n'est pas atteint, aucune réaction ne se produit. Pour la dissolution, tant qu'il y a de la phase solide, l'indice de saturation est respecté dans la phase liquide. De plus, la précipitation d'une phase solide supplémentaire diminue la variance du système de 1, diminuant de 1 le nombre de grandeurs indépendantes nécessaires à sa description.

Deux approches ont été présentées pour modéliser les phénomènes de précipitation/dissolution: (i) l'approche par changement de la base des composants et (ii) l'approche par ajout d'équations.

(i) L'approche par changement de la base des composants est proposée par Westall *et al.*, (1976). Elle permet de modéliser les phénomènes de précipitation en plaçant le minéral qui précipite dans la base des composants. De cette façon, l'activité de ce minéral imposée égale à 1 est prise directement en compte dans les lois d'action de masse, ce qui diminue d'un degré le nombre d'inconnues du système. Cette approche est utilisée par plusieurs codes: CHESS (Van der Lee, 1997), TRANQL (Cederberg *et al.*, 1985).

(ii) En ajoutant la loi d'action de masse relative à la précipitation au système d'équations décrivant le système, le degré de liberté du système est diminué car le nombre d'inconnues reste inchangé. Cette approche est utilisée par les codes HYDROGEOCHEM (Yeh & Tripathi, 1990).

Pour les cinq codes présentés ci-dessus, l'approche par rajout d'équations est utilisée car elle permet la prise en compte des phénomènes de précipitation/dissolution sans modifier les matrices stoechiométriques.

## 2.7 Résolution des systèmes linéaires

Il est connu que l'approche globale nécessite la résolution de grands systèmes linéaires et que l'efficacité de cette approche dépend directement du solveur linéaire utilisé. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour la résolution des systèmes linéaires. Miller & Benson (1983) ont utilisé une méthode directe basée sur la décomposition LU. Shen & Nikolaidis (1997) ont utilisé la méthode de Gauss-Seidel avec relaxation (Point Gauss-Seidel Relaxation (PGSR)). Saaltink *et al* (2001) ont utilisé un solveur basé sur la méthode des gradients conjugués (Preconditioned Conjugate Gradients-Squared method (PCGS)).

Dans ce travail, nous avons utilisé un solveur direct basé sur l'algorithme unfrontal/multifrontal. Ce solveur est inclus dans la librairie UMFPACK2.2 (Davis & Duff, 1999). Le tableau 2.1 montre la comparaison entre les trois solveurs (PGSR, PCGS et UMFPACK) pour le deuxième cas test présenté dans la section suivante. Ce tableau montre que PGSR est moins efficace que PCGS. Pour de grands systèmes, PGSR présente des problèmes de convergence. Le solveur UMFPACK est plus efficace que PGSR et PCGS, surtout pour les grands systèmes.

Nombre des inconnus	PGSR	PCGS	UMFPACK
100	0.03	0.02	0.03
160	0.04	0.015	0.04
1280	0.75	0.15	0.06
10240	NC	9.37	0.45
15360	NC	20.64	0.93

Tableau 2.1: Temps de calcul (en seconde) pour les trois solveurs et pour différent nombres d'inconnus

## 2.8 Définition des cas tests

Afin de réaliser une étude comparative détaillée, les différentes approches présentées ci-dessus sont appliquées dans trois cas tests. Ces cas tests sont choisis de la littérature pour traiter les différents types de réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique.

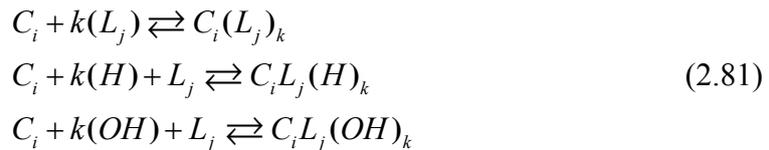
Le premier cas test est celui proposé par Jennings *et al.*, (1982), il permet de décrire les réactions aqueuses entre les métaux et les ligands. Pour ce cas, la précision des différentes approches est étudiée par une comparaison avec une solution analytique. Le deuxième et le troisième cas tests sont proposés par Valocchi *et al.*, (1981) et Lefèvre *et al.*, (1993). Ils sont utilisés pour étudier la performance des différentes approches pour les réactions de sorption et de précipitation/dissolution respectivement.

### 2.8.1 Le cas test 1: Interactions entre métaux et Ligands

Ce cas test a été proposé par Jennings *et al.*, (1982), il décrit les interactions entre les métaux et les ligands. Soit ( $m$ ) métaux de concentrations  $C_i$  ( $i=1,m$ ) et ( $l$ ) ligands de concentrations  $L_i$  ( $i=1,l$ ). Chaque métal et ligand peuvent réagir suivant deux types de réactions: La réaction Métal-hydroxyde ou la réaction de protonation du ligand:



La réaction de complexation métal-ligand:



A ces deux types de réactions se rajoute une réaction de sorption avec un site de surface. Cette réaction est décrite par le modèle de Schindler *et al.*, (1976). Pour simplifier ce cas test, Jennings *et al.*, (1982) ont proposé d'éliminer les réactions de sorption et de considéré deux métaux et un ligand ( $m=2$  et  $l=1$ ). La seule réaction qui peut ce produire est celle de la formation de l'espèce  $C_1L_1$ . Le métal  $C_2$  est transporté sans aucune réaction. Les paramètres chimiques, les concentrations initiales et les concentrations injectées sont présentées dans le tableau 2.2.

Les métaux et le ligand sont injectés dans un domaine unidimensionnel de longueur  $L=1m$  où on considère un écoulement d'eau avec une vitesse  $u=0.1m/h$ . Le coefficient de dispersion est considéré constant  $D=0.01m^2/h$  et la durée simulée est  $T=2h$ . Sur la frontière amont du domaine on impose des concentrations constantes (condition de Dirichlet) alors que sur la frontière avale on considère des flux dispersifs nuls (condition de Neumann).

Ce cas test admet une solution analytique donnée par Ogata & Banks, (1961):

$$[C_{OB}(z,t)] = \frac{Tdx_j(z,t)}{Tdx_j^{inj}} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[ \frac{z-ut}{2\sqrt{Dt}} \right] + \exp \left[ \frac{zv}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{z+ut}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (2.82)$$

	$C_1$	$C_2$	$L_1$	Klog
$C_1$	1	0	0	0
$C_2$	0	1	0	0
$L_1$	0	0	1	0
$C_1L_1$	1	0	1	-2
Initiale	0	0	0	
Injectée	20	10	20	

Tableau 2.2: Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du premier cas test.

### 2.8.2 Le cas test 2: échange d'ions (Valocchi et al., 1981)

Dans ce cas test, quatre composants aqueux ( $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  et  $Cl^-$ ) sont injectés dans une colonne de milieu poreux homogène. Durant le transport, les trois composants réagissent avec un site de surface ( $S$ ). Ainsi trois réactions de sorption peuvent se produire en donnant trois espèces sorbées. Ces réactions chimiques, ainsi que les constantes d'équilibre, les conditions initiales et les conditions aux limites sont présentées dans le tableau 2.3.

La longueur de domaine est  $L=16m$ . La vitesse de Darcy, le coefficient de dispersion et la porosité sont donnés par  $u=0.2525m/h$ ,  $D=0.74235m^2/h$  et  $\omega=0.25$  respectivement. La durée simulée est  $T=5000h$ . Les conditions aux limites sont les mêmes que pour le premier cas test (Dirichlet sur la frontière amont et Neumann sur la frontière avale). Ce cas test n'admet pas de solution analytique. Le calcul d'erreur se fait par rapport à une solution de référence obtenue

avec une discrétisation très fine ( $\Delta t = 0.01h$ ,  $\Delta z = 0.01m$ ). Pour cette discrétisation, toutes les méthodes convergent vers la même solution. La solution de référence est validée par une comparaison avec les résultats expérimentaux de Valocchi *et al.*, (1981) (Figure 2.4).

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>	S	Klog
Na <sup>+</sup>	1	0	0	0	0	0
Ca <sup>++</sup>	0	1	0	0	0	0
Mg <sup>++</sup>	0	0	1	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	0	0	0	1	0	0
S-Na	1	0	0	0	1	4
S <sub>2</sub> -Ca	0	1	0	0	2	8.602
S <sub>2</sub> -Mg	0	0	1	0	2	8.355
Initiale	248	165	158	161	750	
Injectée	9.4	2.12	0.494	9.03		

Tableau 2.3: Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du deuxième cas test.

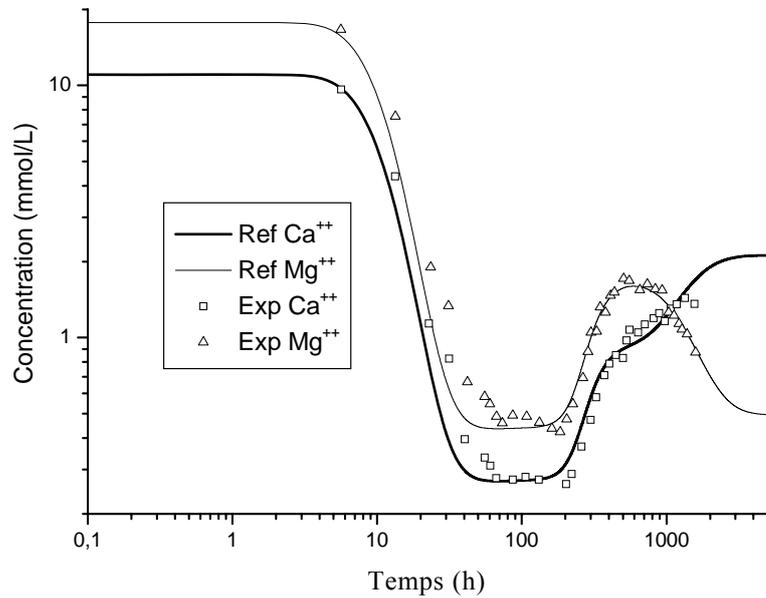


Figure 2.4: Comparaison entre la solution de référence et les résultats expérimentaux pour le deuxième cas test.

### 2.8.3 Le cas test 3: La migration du strontium à travers d'un sol argilo-calcaire

Ce dernier cas test a été proposé par Lefèvre *et al.*, (1993), il traite le cas du transport de strontium dans un sol argilo-calcaire. Ce cas test permet de simuler les trois types de réactions (aqueuses, sorption et précipitation/dissolution) simultanément, il fait intervenir six réactions chimiques dont la réaction d'équilibre de l'acide carbonique, la réaction de précipitation dissolution de la calcite ( $CaCO_3$ ) et de strontionite ( $SrCO_3$ ) ainsi qu'un échange d'ions entre le strontium et le calcium. Les réactions chimiques, les constantes d'équilibre ainsi que les conditions aux limites et initiales sont présentées sur le tableau 2.4.

Pour ce cas test, on considère un domaine homogène de longueur  $L=10m$  avec une vitesse  $u=0.1mh^{-1}$  et un coefficient de dispersion  $D=0.01m^2h^{-1}$ . La durée simulée est  $T=20h$ . Les conditions aux limites sont les mêmes que pour les deux premiers cas tests. Une solution de référence est utilisée pour le calcul d'erreur, cette solution est obtenue en utilisant une discrétisation très fine ( $\Delta t=0.01h$  et  $\Delta z=0.01m$ ) (Figure 2.5).

	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca <sup>++</sup>	Sr <sup>++</sup>	S	Klog
H <sup>+</sup>	1	0	0	0	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	0	1	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0	1	0	0	0	0
Ca <sup>++</sup>	0	0	0	1	0	0	0
Sr <sup>++</sup>	0	0	0	0	1	0	0
OH <sup>-</sup>	-1	0	0	0	0	0	-14
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1	0	1	0	0	0	-6.30
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	-2	0	1	0	0	0	-16.60
S=Ca	0	0	0	1	0	1	0
S=Sr	0	0	0	0	1	1	0.021
CaCO <sub>3</sub>	-2	0	1	1	0	0	8.18
SrCO <sub>3</sub>	-2	0	1	0	1	0	7.57
Initiale	0	0	1.07 10 <sup>-5</sup>	0	0	4.210 <sup>-6</sup>	
Injectée	0	0.00014	1.07 10 <sup>-5</sup>	0	7.15 10 <sup>-5</sup>		

Tableau 2.4: Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du troisième cas test

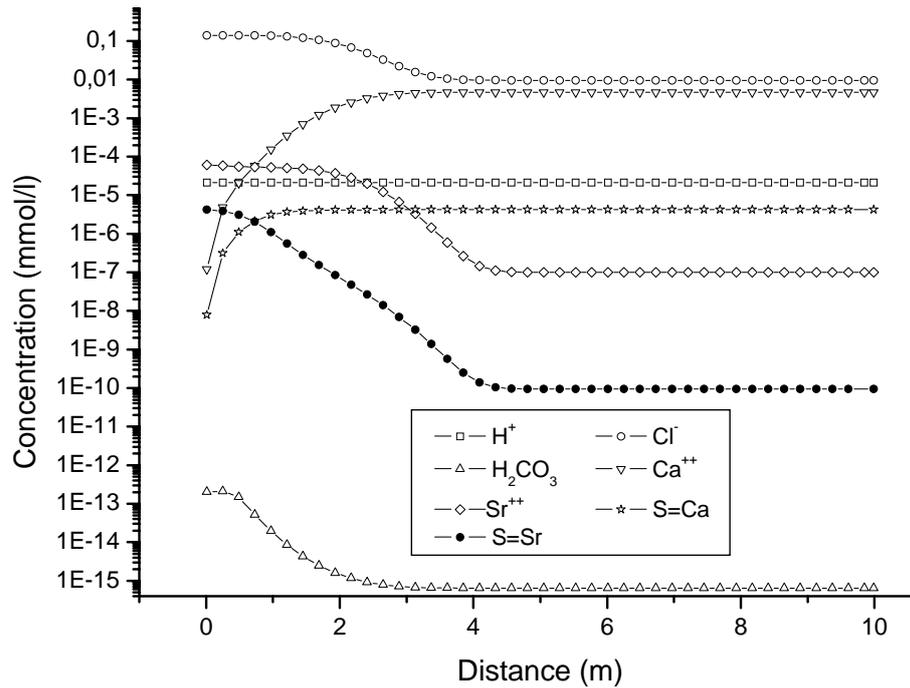


Figure 2.5: La solution de référence pour le troisième cas test

## 2.9 Etude comparative

Dans cette partie de travail, les performances de DSA-DS, DSA-SD, DAE, SIA et SNIA sont comparées pour le trois cas tests présentés ci-dessus.

### 2.9.1 Simulation du premier cas test

Le premier cas test est simulé en utilisant les quatre approches (DSA-DS, DSA-SD, DAE et SNIA) avec un maillage uniforme de 500 éléments. Pour ce cas test, SIA et SNIA sont équivalentes parce qu'on a pas de réactions de sorption ni de précipitation/dissolution. Pour chaque approche, deux calculs ont été réalisés avec deux valeurs différentes du pas de temps ( $\Delta t = 1h$  et  $\Delta t = 0.01h$ ). Les solutions du composant  $C_i$  obtenues par les quatre approches pour les deux pas de temps sont représentées sur la figure 2.6. Un calcul d'erreur est réalisé par rapport à la solution analytique de Ogata & Banks, (1961). L'erreur relative est définie par:

$$Er = 100\% \left[ \int_0^L (T_{num} - T_{an})^2 dz \right]^{1/2} / \int_0^L T_{an} dz \quad (2.83)$$

Les erreurs pour les deux composants  $C_1$  et  $C_2$ , le nombre moyen d'itérations (nombre d'itérations/nombre des pas de temps), ainsi que le temps de calcul (CPU) obtenus avec les quatre approches sont présentés dans le tableau 2.5.

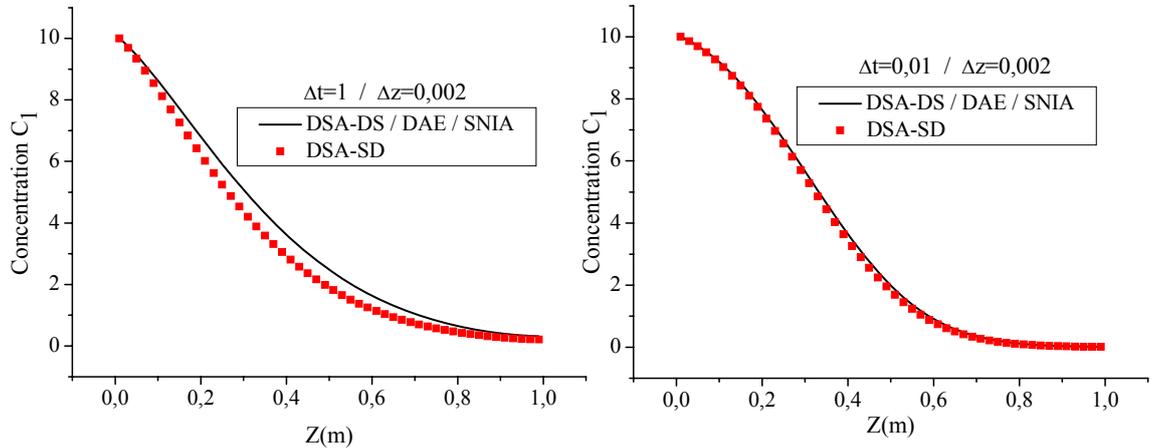


Figure 2.6: La distribution des concentrations pour le premier cas test

	$\Delta t = 1h$			
	Er-C1	Er-C2	Nb itérations	CPU (s)
DSA-SD	1.78	0.94	6	0.53
DSA-DS	0.94	0.94	4.5	0.078
DAE	0.94	0.94	4.5	0.12
SNIA	0.94	0.94	0	0.0031
	$\Delta t = 0.01h$			
DSA-SD	0.12	$7.02 \cdot 10^{-2}$	4.8	10.46
DSA-DS	$7.02 \cdot 10^{-2}$	$7.02 \cdot 10^{-2}$	3.1	5.29
DAE	$7.02 \cdot 10^{-2}$	$7.02 \cdot 10^{-2}$	3.1	7.62
SNIA	$7.02 \cdot 10^{-2}$	$7.02 \cdot 10^{-2}$	0	2.31

Tableau 2.5: Erreur, nombre d'itérations, et temps CPU pour le premier cas test.

#### Comparaison DSA-DS et DSA-SD

Shen & Nikolaidis (1997) suggèrent que la substitution des équations de chimie après la discrétisation des équations de transport permet d'avoir une méthode qui conserve la masse. Dans ce travail, DSA-DS

et DSA-SD sont développées et appliquées sur différents cas test afin d'étudier leur comportement numérique.

Pour le cas des réactions aqueuses, la figure 2.6 montre que les deux méthodes convergent vers des solutions différentes et que cette différence décroît en réduisant le pas de temps.

En regardant le tableau 2.5, on remarque que pour les deux pas de temps, l'erreur obtenue par DSA-SD sur le composant  $C_1$  est plus grande que celui sur le composant  $C_2$ . La différence entre ces deux composant est due au fait que le premier réagit avec le ligand  $L_1$ , alors que le deuxième est transporté sans aucune réaction. Ce qui montre que contrairement à DSA-DS, la chimie introduit une erreur dans DSA-SD. Ainsi, en comparant les erreurs sur le composant  $C_1$  pour les deux méthodes, on remarque que DSA-DS est plus précise que DSA-SD. En terme de temps de calcul, les résultats montrent que DSA-DS est plus efficace que DSA-SD.

Pour étudier la conservation de masse de chaque méthode, on a calculé le bilan de masse. Ce bilan est donné par:

$$Tdx(in) - Tdx(Stockée) - Tfx(Stockée) - Tdx(out) = 0 \quad (2.84)$$

Avec  $Tdx(in)$  (resp.  $Tdx(out)$ ) la concentration totale dissoute qui entre dans le domaine (resp. sort du domaine).  $Tdx(Stockée)$  (resp.  $Tfx(Stockée)$ ) la concentration totale dissoute (resp. fixe) stockée dans le domaine.

La variation de bilan de masse pour le composant  $C_1$  en fonction de temps est présentée sur la figure 2.7. Cette figure montre que DSA-DS conserve la masse alors que DSA-SD ne la conserve pas, ce qui coïncide avec la prédiction de Shen & Nikolaidis (1997).

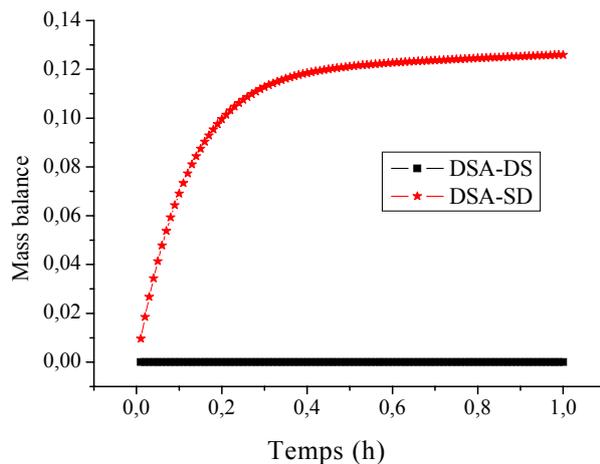


Figure 2.7: Le bilan de masse pour le composant  $C_1$

Le premier cas test montre qu'en absence de réactions de sorption et de précipitation/dissolution, DSA-DS est plus précise et plus efficace que DSA-SD. Donc pour ce cas test, la méthode DSA-DS est retenue pour les autres comparaisons.

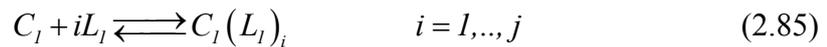
#### Comparaison de DSA-DS et DAE

Shen & Nikolaidis (1997) suggèrent que DSA-DS nécessite moins de temps de calcul que DAE, car le système à résoudre pour la première méthode est plus petit que celui pour la deuxième. Cependant, il est connu que le temps de calcul et la précision d'une méthode ne dépendent pas seulement de la taille du système, il dépend aussi des propriétés des matrices (symétrique, M-matrice, le conditionnement...). Pour cela, des expériences numériques sont nécessaires pour comparer les deux méthodes.

Pour le premier cas test, les résultats montrent que DSA-DS et DAE ont la même précision et requièrent le même nombre d'itérations (Figure 2.6 et tableau 2.5).

Concernant le temps de calcul, on remarque que pour les deux simulations présentées ci-dessus, DSA-DS est plus efficace que DAE. Notons que la comparaison entre les temps de calcul de ces deux approches dépend du rapport entre le nombre d'espèces et le nombre de composants (noté  $R_{CE}$ ). En fait, le nombre d'inconnus est proportionnel au nombre d'espèces dans DAE et au nombre des composants dans DSA.

Pour étudier cet effet, on a réalisé  $N$  simulations du premier cas test en augmentant à chaque fois le nombre d'espèces. Pour la  $j^{\text{ème}}$  simulation, on a les  $j$  réactions suivantes:



Pour la simulation  $j$ , le nombre d'espèces est  $(j+2)$ .

La figure 2.8 montre la variation du temps de calcul en fonction de  $R_{CE}$  pour un petit (20) et un grand (500) nombre de mailles.

Les résultats montrent que le temps de calcul pour la méthode DSA-DS est moins sensible au  $R_{CE}$  que celui pour la méthode DAE. Dans le cas d'un petit nombre de mailles et de petites valeurs de  $R_{CE}$ , DAE est plus efficace que DSA-DS. Dans le cas d'un grand nombre de mailles, DSA-DS devient plus efficace que DAE pour toutes valeurs de  $R_{CE}$ .

En effet, pour un problème avec un petit nombre de mailles et un faible rapport  $R_{CE}$ , le temps consommé pour le calcul de la matrice Jacobienne est plus important que celui consommé pour la résolution du système linéaire. De ce fait, la méthode DAE est plus efficace que

DSA-DS. Mais pour un grand nombre de mailles et/ou un grand rapport  $R_{CE}$ , le temps de calcul de la matrice Jacobienne devient négligeable par rapport au temps de résolution du système linéaire. DSA-DS devient alors plus efficace que DAE.

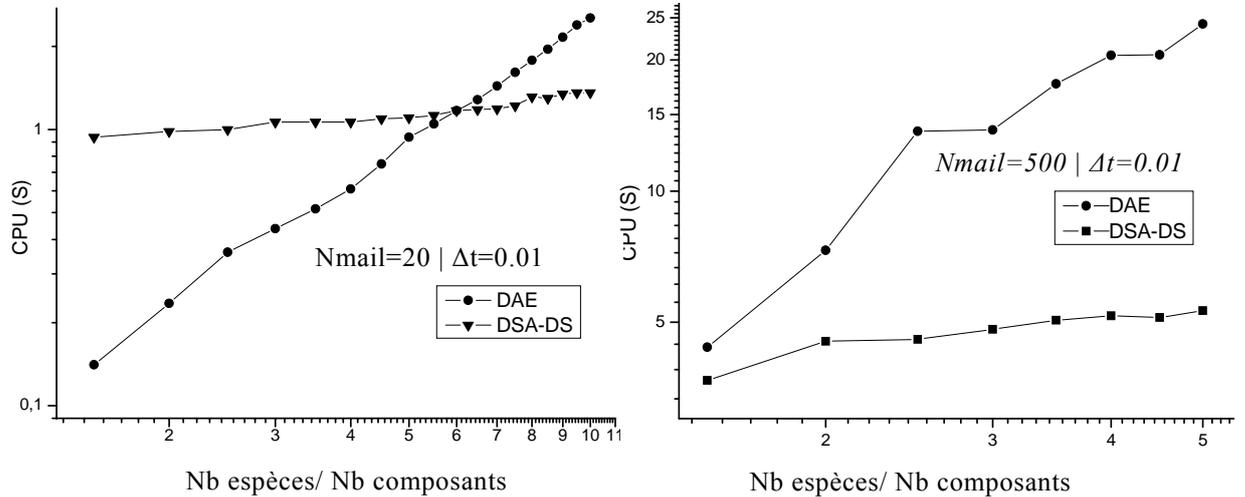


Figure 2.8: Le temps de calcul par DSA-DS et DAE en fonction du rapport (nombre de composants/nombre d'espèces).

#### Comparaison de DSA-DS et SNIA

Steeffel & MacQuarrie, (1996) ont comparé ces deux approches. Ils ont signalé des problèmes numériques pour SNIA plus fréquent que pour DSA, et ils ont rapporté des temps de calcul du même ordre pour les deux approches. Mais cette étude est limitée aux faibles nombres de mailles. Dans ce travail, nous allons réaliser une étude comparative plus générale avec plusieurs cas test et différents nombres de mailles.

Pour le cas test simple, la séparation d'opérateur n'introduit pas d'erreurs intrinsèques car tous les composants sont mobiles et il n'y a pas de réactions de sorption ni de précipitation/dissolution. Dans ce cas, SNIA est plus efficace et plus précise que DSA-DS (tableau 2.5). Elle permet d'utiliser de grands pas de temps et l'opérateur de chimie est résolu localement.

#### 2.9.2 Simulation du deuxième cas test

Pour ce cas test, les réactions chimiques sont plus compliquées que pour le cas précédent. SIA et SNIA sont différentes car ce cas fait intervenir des réactions de sorption. Afin de comparer les différentes approches, six simulations ont été réalisées avec différentes valeurs

de pas de temps et pas d'espace. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 2.6.

	Sim1	Sim2	Sim3	Sim4	Sim5	Sim6
$\Delta z$ (m)	0.5	0.5	0.5	0.016	0.016	0.016
$\Delta t$ (h)	0.5	5	50	0.5	5	50

Tableau 2.6: Les discrétisations spatiales et temporelles pour les six simulations du deuxième cas test.

Les erreurs résultantes, les temps de calcul et les nombres d'itérations obtenus avec DSA-SD, DSA-DS, DAE, SIA et SNIA, pour les six simulations, sont présentés sur le tableau 2.7.

#### *Comparaison DSA-DS et DSA-SD*

Sur le tableau 2.7, les résultats montrent qu'au contraire de DSA-DS, la méthode DSA-SD présente des problèmes de convergence pour les grands pas de temps ou/et les petits pas d'espace. Dans les cas de convergence, la méthode DSA-SD introduit des erreurs plus grandes que celles de la méthode DSA-DS. En terme de temps de calcul, DSA-DS consomme moins de temps que DSA-SD.

En conclusion, l'application de DSA-DS et DSA-SD sur les deux premiers cas tests montre les avantages de la substitution des équations de la chimie après la discrétisation des équations de transport. Dans le reste de ce travail, nous allons donc utiliser uniquement la méthode DSA-DS, elle sera nommée DSA.

	Sim1			Sim2			Sim3		
	Er	Nb iter	CPU(s)	Er	Nb iter	CPU(s)	Er	Nb iter	CPU(s)
DSA-SD	$1.3 \cdot 10^{-2}$	10	91.45	NC	NC	NC	NC	NC	NC
DSA-DS	$1.1 \cdot 10^{-2}$	6	51.31	0.20	7	6.06	2.01	7	0.56
DAE	$1.1 \cdot 10^{-2}$	6	33.28	0.20	7	4.06	2.01	7	0.48
SIA	$1.1 \cdot 10^{-2}$	8	17.85	0.29	32	2.51	2.21	85	0.95
SNIA	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0	9.23	0.246	0	1.00	2.58	0	0.14
	Sim4			Sim5			Sim6		
	Er	Nb iter	CPU(s)	Er	Nb iter	CPU(s)	Er	Nb iter	CPU(s)
DSA-SD	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
DSA-DS	$6.7 \cdot 10^{-3}$	7	767.82	0.17	7	90.5	1.97	7	10.15
DAE	$6.7 \cdot 10^{-3}$	7	1205.09	0.17	8	139.60	1.97	8	17.03
SIA	$6.7 \cdot 10^{-3}$	180	2028.78	NC	NC	NC	NC	NC	NC
SNIA	$8.3 \cdot 10^{-3}$	0	266.28	0.21	0	30.89	2.54	0	4.70

Tableau 2.7: Les erreurs, les temps de calcul, et les nombres d'itérations pour le deuxième cas test. NC: non convergence

#### Comparaison DSA et DAE

Le tableau 2.7 montre que les deux méthodes DSA et DAE convergent vers la même solution (les deux méthodes donnent les mêmes erreurs) et requièrent le même nombre d'itérations. La convergence des deux méthodes est peu sensible au pas de temps et au pas d'espace ce qui est raisonnable à cause de la vitesse de convergence quadratique de la méthode de Newton-Raphson. Concernant le temps de calcul, pour les cas avec de petits nombres de mailles (Sim1, Sim2 et Sim3), DAE est plus efficace que DSA, dans les autres cas DSA devient plus efficace. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le premier cas test. En fait pour Sim1, Sim2 et Sim3, le temps de calcul de la matrice Jacobienne est plus important que celui pour la résolution du système linéaire. Pour les autres cas, les matrices deviennent très grandes et le temps de calcul de la matrice Jacobienne devient négligeable devant le temps de résolution.

#### Comparaison DSA et SIA

La comparaison entre ces deux méthodes a été largement développée dans la littérature. Les derniers travaux sur ce sujet sont présentés par

Saaltink *et al.*, (2001). Les auteurs ont montré que DSA est plus efficace que SIA pour les problèmes de transport avec des réactions chimiques complexes (chimie fortement non linéaire et/ou avec des fronts raides). SIA devient plus efficace pour les problèmes de grandes dimensions avec des réactions chimiques simples. Notons que la comparaison entre DSA et SIA dépend du solveur linéaire utilisé dans DSA. Dans ce travail, nous avons utilisé le solveur linéaire direct (UMFPACK).

Les résultats des simulations (tableau 2.7) montrent que:

- Au contraire de DSA, la méthode SIA est très sensible aux discrétisations temporelle et spatiale. Pour SIA, le nombre d'itérations augmente avec le pas de temps et avec le nombre de mailles.
- Au contraire de DSA, la méthode SIA présente des problèmes de convergence dans les cas avec un grand nombre de mailles et un grand pas de temps.
- Dans les cas où les deux méthodes convergent, le nombre d'itérations pour SIA est plus grand que celui pour DSA. Ce phénomène est prononcé pour les grands pas de temps et/ou pour les petits pas d'espace. Ce comportement peut être attribué aussi à la différence des ordres de convergence des deux méthodes. En effet, la vitesse de convergence de SIA est du premier ordre, alors que pour DSA, la vitesse de convergence est quadratique.
- Le temps de calcul est influencé par deux facteurs: la vitesse de convergence (nombre d'itérations) et la taille des systèmes linéaires. L'avantage de SIA est la petite taille des systèmes à résoudre (les opérateurs de transport et de chimie sont résolus séparément), mais l'efficacité de cette méthode est limitée par la faible vitesse de convergence. Pour DSA, la taille des systèmes linéaires est plus grande que celle de SIA, mais la convergence est plus rapide. Ainsi, pour les cas avec un petit nombre de mailles, et un petit pas de temps, où la différence entre les nombres des itérations pour SIA et DSA n'est pas importante, SIA est plus efficace que DSA (Sim1). Ce résultat coïncide avec la conclusion de Saaltink *et al.*, 2001 qui suggèrent que pour les réactions chimiques simples (comme ce cas test) SIA est plus efficace que DSA.

- Cependant le tableau 2.7 montre qu'en augmentant le nombre de mailles, DSA devient plus efficace que SIA (Sim 4). Ces résultats présentent une différence avec ceux de Saaltink *et al.*, (2001). Cette différence peut être attribuée à la méthode de résolution des systèmes linéaires. En fait, lorsqu'on augmente le nombre d'inconnus, le solveur UMFPACK, utilisé dans ce travail devient nettement plus efficace que le solveur PCGS utilisé par Saaltink *et al.*, (2001).

Les six simulations présentées sont réalisées avec un pas de temps constant. Cependant l'avantage principal de DSA est son aptitude à utiliser de grands pas de temps. Pour bénéficier de cette propriété, on a utilisé la procédure de pas de temps adaptatif. Puisque SIA ne converge pas pour de grands pas de temps et pour des maillages fins, la comparaison entre DSA et SIA avec le schéma à pas de temps adaptatif est faite en utilisant un petit maillage ( $\Delta z = 0.5m$ ).

Le schéma à pas de temps adaptatif consiste à commencer le calcul avec un petit pas de temps. Si le nombre d'itérations est inférieur à 5 le pas de temps est multiplié par 2. Si le nombre des itérations est supérieur à 50, on arrête le calcul et on recommence en réduisant le pas de temps (le pas de temps est multiplié par 0.8). Les résultats montrent que SIA consomme un temps de calcul de (2.93s) pour une erreur de ( $2.8 \cdot 10^{-2}$ ), alors que DSA consomme un temps de (1.03s) pour une erreur de ( $1.9 \cdot 10^{-3}$ ). Avec le pas de temps adaptatif, DSA devient plus efficace que SIA même pour des petits maillages.

#### *Comparaison DSA et SNIA*

Le tableau 2.7 montre que pour toutes les simulations, l'erreur obtenue par SNIA est plus grande que celle obtenue par DSA, surtout pour les grands pas de temps (Sim3 et Sim6). Cette erreur peut être attribuée à la séparation d'opérateurs dans la méthode SNIA. Concernant le temps de calcul, les résultats montrent que SNIA est plus rapide que DSA. Pour combiner l'erreur et le temps de calcul, on a représenté sur la figure 2.9 la variation de l'erreur en fonction du temps de calcul. Cette figure montre que pour n'importe quelle précision, SNIA est plus efficace que DSA.

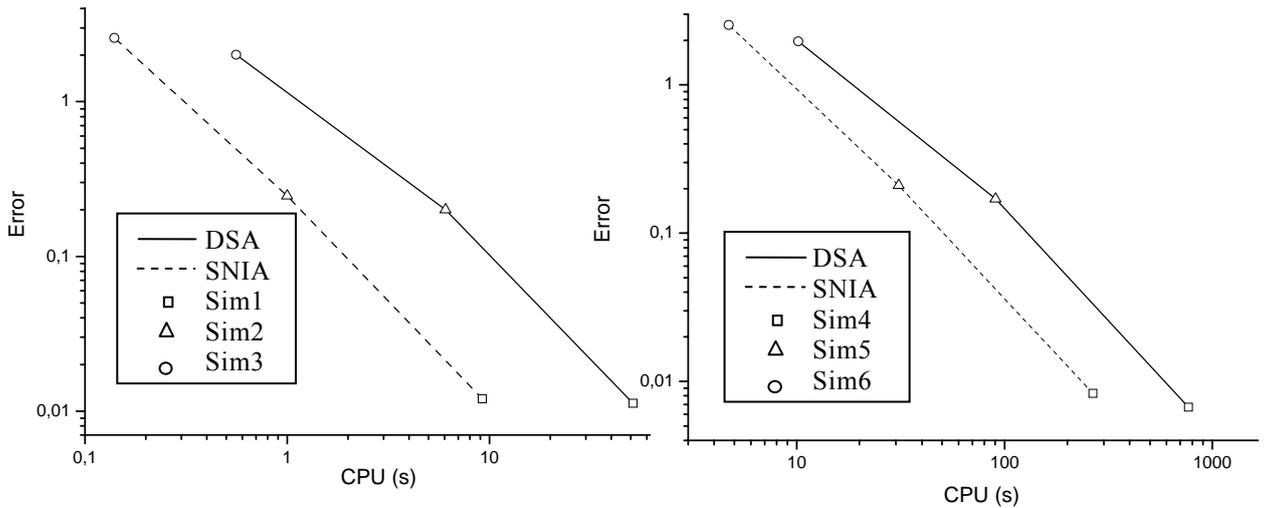


Figure 2.9: Variation de l'erreur en fonction du temps de calcul pour le deuxième cas test (simulations avec des pas de temps constants)

Les simulations de la figure 2.9 sont réalisées avec des pas de temps constants. Les mêmes simulations ( $\Delta z = 0.5$  et  $\Delta z = 0.016$ ) sont refaites mais en utilisant le schéma à pas de temps adaptatif pour DSA et SNIA. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.8.

	SNIA		DSA	
	Er	CPU(s)	Er	CPU(s)
$\Delta z = 0.5m$	0.067	2.64	0.036	0.5
$\Delta z = 0.016m$	0.046	26.42	0.022	8.21

Tableau 2.8: Erreur et temps de calcul pour DSA et SIA avec le pas de temps adaptatif pour le deuxième cas test.

Ces résultats montrent que la combinaison de SNIA avec la procédure de pas de temps adaptatif basée sur un calcul d'erreur à posteriori permet d'avoir un schéma plus efficace que le schéma SNIA standard (avec un pas de temps fixe). Concernant la comparaison entre SNIA et DSA les résultats montrent que les erreurs introduites par les deux méthodes sont du même ordre avec un léger avantage pour DSA. En terme de temps de calcul la combinaison de DSA avec le schéma de pas de temps adaptatif rend cette méthode plus efficace que SNIA.

### 2.9.3 Simulation du troisième cas test

Pour ce cas test, les réactions chimiques deviennent de plus en plus compliquées. Six simulations ont été réalisées avec différents pas de temps et pas d'espace (tableau 2.9).

	Sim1	Sim2	Sim3	Sim4	Sim5	Sim6
$\Delta z(\text{m})$	0.25	0.25	0.25	0.02	0.02	0.02
$\Delta t(\text{h})$	0.1	5	10	0.1	5	10

Tableau 2.9: Les paramètres numériques des six simulations du troisième cas test.

Après chaque simulation, un calcul d'erreur est réalisé en utilisant la solution de référence. Les erreurs résultantes, les temps de calcul ainsi que le nombre d'itérations, obtenus par les différentes approches sont présentées sur le tableau 2.10.

	Sim1			Sim2			Sim3		
	Er	Nb ite	CPU(s)	Er	Nb ite	CPU(s)	Er	Nb ite	CPU(s)
DSA	0.62	3	2.48	1.63	4	$9.3 \cdot 10^{-2}$	2.29	5	$5 \cdot 10^{-2}$
DAE	0.62	4	2.01	1.63	4	$6.2 \cdot 10^{-2}$	2.29	6	$5 \cdot 10^{-2}$
SIA	0.62	16	0.92	1.64	39	$8.8 \cdot 10^{-2}$	2.34	91	$6.9 \cdot 10^{-2}$
SNIA	0.63	0	0.54	1.67	0	$5.5 \cdot 10^{-2}$	2.68	0	$1.1 \cdot 10^{-2}$
	Sim4			Sim5			Sim6		
	Er	Nb ite	CPU(s)	Er	Nb ite	CPU(s)	Er	Nb ite	CPU(s)
DSA	$1.82 \cdot 10^{-2}$	4	28.64	0.31	5	4.25	0.38	5	1.64
DAE	$1.82 \cdot 10^{-2}$	4	46.12	0.31	6	7.35	0.38	7	2.44
SIA	$1.82 \cdot 10^{-2}$	192	40.96	0.33	204	9.31	NC	NC	NC
SNIA	$1.84 \cdot 10^{-2}$	0	6.57	0.39	0	0.15	0.69	0	$9.3 \cdot 10^{-2}$

Tableau 2.10: Les erreurs, les temps de calcul et les nombres d'itérations pour le troisième cas test.

#### Comparaison de DSA et DAE

Les résultats de la comparaison de DSA et DAE pour ce cas test sont les mêmes que précédemment. Pour les six simulations, les deux méthodes convergent vers la même solution. La seule différence avec le

deuxième cas test est le nombre d'itérations. Pour plusieurs simulations, les nombres d'itérations des deux méthodes ne sont pas exactement les mêmes. Cette différence peut être attribuée au critère de convergence qui est basé sur les concentrations des composants dans DSA et les concentrations des espèces dans DAE. Concernant le temps de calcul, DAE est plus efficace que DSA pour les petits nombres de mailles (Sim1, Sim2 et Sim3). Pour les problèmes avec des grands nombres de mailles, DSA devient plus efficace que DAE.

#### *Comparaison de DSA et SIA*

Avec ce cas test, le nombre d'itérations de SIA est plus grand que celui du deuxième cas, ce qui montre qu'au contraire de DSA, la méthode SIA est très sensible à la complexité de la chimie. Le tableau 2.10 montre que SIA est plus efficace que DSA pour les petits nombres de mailles (Sim1, Sim2 et Sim3), mais le gain en temps de calcul devient moins important que pour le cas précédent à cause de la complexité de la chimie. Pour un maillage fin, les résultats montrent que DSA est plus efficace que SIA (Sim4, Sim5 et Sim6).

En utilisant le pas de temps adaptatif avec les deux approches, DSA devient plus efficace que SIA, même pour les petits nombres de mailles. Dans ce cas, SIA consomme (0.96s) de temps de calcul pour donner une erreur de (0.81), alors que DSA prend (0.38s) pour donner une erreur de (0.73).

#### *Comparaison de DSA et SNIA*

Les résultats pour ce cas test montrent que DSA est plus précise que SNIA. En terme de temps de calcul, SNIA est plus efficace. La figure 2.10 représente la variation de l'erreur en fonction du temps de calcul. Cette figure montre que pour n'importe quelle précision, SNIA est plus efficace que DSA.

Pour tester les deux méthodes avec des pas de temps adaptatifs on a réalisé deux simulations avec ( $\Delta z = 0.25$  et  $\Delta z = 0.02$ ). Les résultats de ces deux simulations (erreur et temps de calcul) sont présentés sur le tableau 2.11. Ce tableau montre qu'en utilisant les procédures de pas de temps adaptatifs, SNIA devient plus efficace que le schéma SNIA standard (avec un pas de temps constant)

Concernant la comparaison entre SNIA et DSA, les résultats montrent qu'en combinant les deux méthodes avec la procédure de pas de temps adaptatif, DSA devient plus efficace que SNIA.

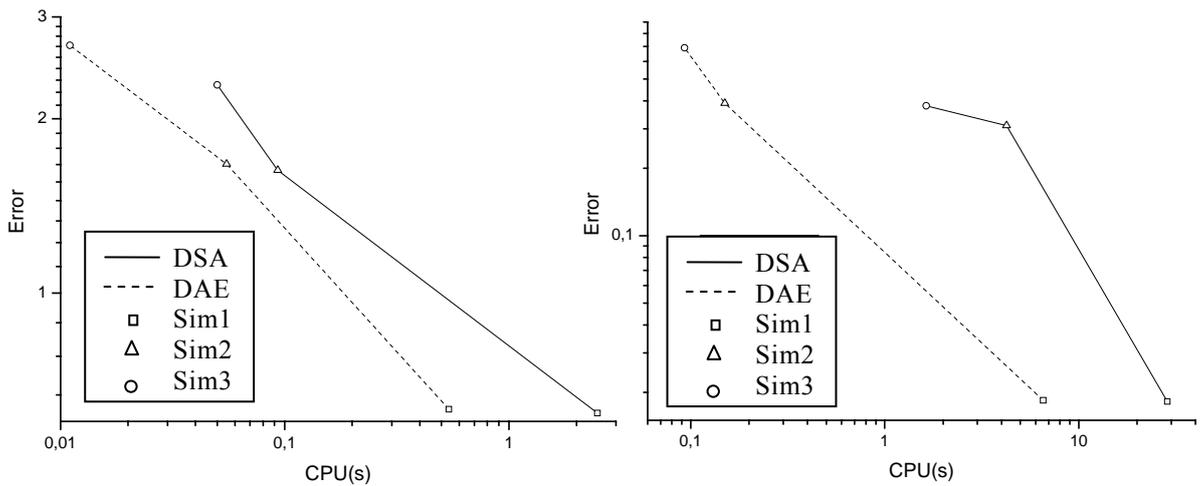


Figure 2.10: Variation de l'erreur en fonction du temps de calcul pour le troisième cas test (simulations avec des pas de temps constants).

	SNIA		DSA	
	Er	CPU (s)	Er	CPU (s)
$\Delta z=0.25m$	0.53	1.51	0.51	1.2
$\Delta z=0.02m$	0.12	45.2	0.11	24.07

Tableau 2.11: Erreur et temps de calcul pour DSA et SNIA avec le pas de temps adaptatif pour le troisième cas test.

## 2.10 Conclusion

Dans ce travail, trois codes de calcul pour la modélisation du transport réactif multicomposants en milieu poreux saturé ont été développés et testés. Ces codes sont basés sur les approches globales DSA-DS, DSA-SD et DAE. Ils sont comparés avec des codes de calcul basés sur les approches de séparation d'opérateurs SNIA et SIA.

Un nouveau schéma de pas de temps adaptatif est développé pour l'approche SNIA. Ce schéma est basé sur un calcul d'erreur à posteriori, il rend SNIA plus efficace que la formulation standard (pas de temps constant).

Les expériences numériques montrent que:

- La comparaison entre DSA-SD et DSA-DS montre les avantages de la substitution des équations non linéaires de la chimie après la discrétisation des équations de transport. DSA-DS est conserva-

tive alors que DSA-SD ne l'est pas. De même DSA-DS est plus efficace et plus précise que DSA-SD.

- Pour les réactions aqueuses, la séparation d'opérateurs n'introduit pas d'erreurs intrinsèques car tous les composants sont mobiles. Dans ce cas, SNIA est l'approche la plus efficace. Elle permet d'utiliser de grands pas de temps.
- Pour les réactions de sorption et/ou précipitation/dissolution, SNIA introduit une erreur proportionnelle au pas de temps, DSA est plus précise que SNIA. Avec le schéma de pas de temps adaptatif, DSA devient plus efficace que SNIA parce qu'elle permet d'utiliser de grands pas de temps sans introduire d'erreurs de séparation d'opérateurs.
- Dans le cas de réactions de sorption et/ou de précipitation, DSA est plus efficace que SIA, en particulier pour les grands pas de temps. Au contraire de DSA, la convergence de SIA est très sensible aux pas de temps et d'espace et à la difficulté de la chimie. En terme de temps de calcul, SIA est plus efficace que DSA pour les problèmes avec des maillages grossiers. Si on utilise le pas de temps adaptatif avec les deux approches, DSA devient plus efficace même pour les petits maillages.
- La comparaison entre DSA et DAE montre que les deux méthodes convergent vers la même solution pour les différents types des réactions chimiques (aqueuses, sorption et précipitation/dissolution) et pour des différentes discrétisations en temps et en espace. Pour les faibles nombres des mailles, DAE est plus efficace que DSA si le rapport entre le nombre des espèces et le nombre des composants n'est pas très grand. Pour les autres cas, DSA est plus efficace que DAE.

## Chapitre 3

# Les méthodes ELLAM pour la modélisation du transport en milieu poreux saturé

- 3.1 Introduction**
- 3.2 Equation de transport linéaire en milieu poreux saturé**
- 3.3 Les méthodes ELLAM pour la résolution de l'équation d'advection dispersion**
  - 3.3.1 Discrétisation du domaine
  - 3.3.2 Définition des fonctions test
  - 3.3.3 Écriture variationnelle de la méthode ELLAM
  - 3.3.4 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n+1)
    - La méthode FE-ELLAM*
    - La méthode FV-ELLAM*
  - 3.3.5 Calcul de l'intégrale d'échange par dispersion
    - La méthode FE-ELLAM*
    - La méthode FV-ELLAM*
  - 3.3.6 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)
    - Approche backward-tracking*
    - Approche forward-tracking*
  - 3.3.7 Calcul de la masse entrante
    - Approche backward-tracking*
    - Approche forward-tracking*
  - 3.3.8 Calcul de l'intégrale de la masse sortante
- 3.4 Les Problèmes numériques des ELLAM**
  - 3.4.1 Les oscillations non physiques avec les ELLAM
    - Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)*
    - Choix des fonctions test*
    - Utilisation de la matrice masse consistante*
  - 3.4.2 La diffusion numérique avec les ELLAM
    - Diffusion numérique introduite par les interpolations*
    - Diffusion numérique introduite par la condensation de masse*
- 3.5 Conclusion**

---

### 3.1 Introduction

La modélisation du transport de solutés en milieu poreux saturé nécessite la résolution de l'équation d'advection-dispersion. Il est bien connu que la résolution de cette équation génère souvent des oscillations non physiques ou de la diffusion numérique dans les régions où la nature hyperbolique de l'équation devient prépondérante.

L'équation de transport est souvent résolue avec les méthodes Eulériennes, Lagrangiennes ou Euléro-Lagrangiennes.

Les méthodes Eulériennes (DF, EF, VF, EFM)

La discrétisation de l'équation de transport avec ces méthodes se fait en utilisant un maillage fixe. Les dérivées spatiales sont approchées en utilisant les variables définies dans les mailles ou sur les nœuds voisins.

On distingue plusieurs types de méthodes Eulériennes telles que les méthodes Eulériennes standards (Différences finis (DF), Volumes finis (VF), Eléments finis (EF), Eléments finis mixtes (EFM)), les méthodes Eulériennes amonts (Différences finis amonts et Petrov-Galerkin), les méthodes Eulériennes d'ordre supérieur.

Les méthodes Eulériennes standard ne sont pas adaptées à la résolution des équations hyperboliques (équation d'advection). Elles génèrent souvent des oscillations non physiques. Pour éviter les oscillations, Daus *et al.*, (1985) suggèrent de respecter simultanément deux critères sur la discrétisation temporelle et spatiale:

$$Pe < 2 \quad (3.1)$$

$$CFL \leq \frac{Pe}{2} \quad (3.2)$$

Avec  $Pe$  le nombre de Péclet de maille et  $CFL$  le nombre de Courant-Friederichs-Léwy. En 1D, ces deux nombres sont donnés par:

$$Pe = \frac{u\Delta z}{D} \quad (3.3)$$

$$CFL = \frac{u}{\Delta z/\Delta t} \quad (3.4)$$

Avec  $u$  la vitesse de Darcy,  $D$  le coefficient de dispersion,  $\Delta t$  le pas de temps et  $\Delta z$  le pas d'espace.

Ces contraintes sont très fortes et induisent souvent des temps de calculs prohibitifs liés à des maillages fins (plusieurs millions de mailles) et des petits pas de temps (la journée par exemple pour simuler une période pouvant aller jusqu'au million d'années).

Les méthodes Eulériennes amonts utilisent un traitement non symétrique pour la convection qui dépend du sens de la vitesse. Les métho-

des amonts les plus connues sont les différences finies amonts et les méthodes de Petrov-Galerkin.

La méthode des différences finis amonts utilise une différence backward pour  $u > 0$  et une différence forward pour  $u < 0$  (Figure 3.1).

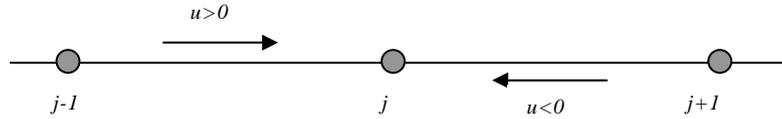


Figure 3.1: schéma de différences finis amonts

La méthode de Petrov-Galerkin a été développée par Neumann (1990). Elle consiste à remplacer les fonctions test linéaires dans les éléments finis par des fonctions test optimales. Les fonctions test ( $w_i$ ) sont choisies telles que  $w_i$  soit solution de l'équation locale:

$$u \nabla w_i + \nabla \cdot (D \nabla w_i) = 0 \quad (3.5)$$

Cette équation se résout analytiquement dans le cas monodimensionnel. En deux dimensions, Neumann (1990) suggère une résolution numérique sur un maillage très fin au niveau de chaque élément du maillage initial. Les fonctions test obtenues sont non symétriques et s'adaptent en fonction du sens de la vitesse.

Les schémas amont permettent d'éviter les oscillations non physiques générées par les schémas Eulériens standards mais présentent, par contre, une dispersion numérique très importante.

Les méthodes Eulériennes d'ordre supérieur ont été développées dans le but de construire des schémas précis et non oscillants pour la résolution de la partie hyperbolique de l'équation de transport (Roe, 1986). L'idée de base de ses méthodes peut être décrite en une dimension d'espace de la façon suivante: la concentration est représentée par sa valeur moyenne au niveau de chaque maille. Sa variation est déterminée par les deux flux aux interfaces. Chaque flux est déterminé à partir de la valeur moyenne de la concentration à gauche ou à droite de l'interface en résolvant le problème de Riemann exactement. Le schéma ainsi obtenu est un schéma de premier ordre. Les schémas d'ordre supérieur sont obtenus en approchant la concentration dans chaque maille par des fonctions linéaires, quadratiques, etc. Le schéma d'ordre deux correspond au cas où la valeur de la concentration à l'interface est obtenue à partir d'une fonction linéaire. Cette fonction est obtenue en interpolant les valeurs des concentrations des mailles voisines. L'étape cruciale consiste à faire ceci d'une

façon monotone: la valeur à l'interface ne doit ni être inférieure à la plus petite des concentrations des mailles voisines ni supérieure à la plus grande de ces concentrations. Ces schémas nécessitent par conséquent une procédure de limitation de pente. Cette méthode a été appliquée par Putti *et al.*, (1990) à la résolution de l'équation de transport en milieu poreux.

La méthode des éléments finis discontinus (EFD) est une méthode Eulérienne d'ordre supérieur. Elle a été introduite par Reed & Hill (1973) pour résoudre l'équation de transport de neutrons. Chavent & Salzano (1982) ont utilisé cette méthode pour la résolution du transport en milieu poreux, ils ont construit un schéma explicite en utilisant des éléments finis linéaires en espace et un schéma d'Euler explicite en temps. Chavent & Cockburn (1989) ont modifié le schéma en rajoutant une étape de limitation de pente afin d'avoir un schéma stable pour des  $CFL \leq 1/2$ . Cockburn & Shu (1991) ont amélioré ce schéma en introduisant une méthode de Rung-Kutta et en améliorant la procédure de limitation de pente. Siegel *et al.*, 1997 ont montré la supériorité de la méthode des EFD par rapport à la méthode des volumes finis d'ordre supérieur développé par Putti *et al.*, (1990). Sur des maillages irréguliers, le schéma de Putti *et al.*, (1990) présente une diffusion numérique importante. La méthode des EFD donne des résultats satisfaisants même sur un maillage irrégulier. Notons que ces méthodes utilisent une discrétisation explicite en temps et nécessite par conséquent un strict respect du critère de Courant (CFL).

Les méthodes Lagrangiennes:

Contrairement aux méthodes Eulériennes, les méthodes Lagrangiennes ne requièrent aucun maillage. La méthode la plus fréquemment utilisée est la méthode de marche au hasard (Prickett *et al.*, 1981) qui consiste à représenter le nuage de polluant par un grand nombre de particules discrètes. Ces particules sont soumises à un déplacement déterministe dû à la convection auquel s'ajoutent des fluctuations aléatoires dues aux variations de la vitesse autour de la vitesse moyenne de pore.

Cette méthode est exempte de toute diffusion numérique. Elle peut cependant engendrer une accumulation de particules dans les régions où la dispersion est faible en présence d'une discontinuité.

Notons cependant que l'inconvénient majeur de cette méthode est le nombre important de particules à utiliser surtout en milieu tridimensionnel ce qui implique un temps de calcul très important. De plus, la méthode de marche au hasard donne des résultats avec des fluctuations importantes dues aux déplacements aléatoires des particules. Ces fluctuations empêchent tout couplage de l'équation standard de convection/dispersion avec d'autres processus tels que la chimie ou le contraste de masse volumique.

### Les méthodes Euléro-Lagrangiennes (ELM)

Ces méthodes utilisent un traitement Lagrangien pour la résolution de l'équation d'advection et Eulérien pour la résolution de la dispersion. En suivant le mouvement du fluide (en coordonnées Lagrangiennes), la variation de la concentration le long des caractéristiques est moins brutale que sa variation au cours du temps à une position donnée (en coordonnées Eulériennes). De ce fait, les méthodes ELM permettent l'utilisation de grands pas de temps en maintenant la stabilité et la précision de la solution.

Dans le domaine de l'hydrogéologie, la plus ancienne et la plus répandue des méthodes ELM est celle des caractéristiques (MOC) développée par Konikow & Bredehoeft (1978). Au début de la simulation, un ensemble de particules est distribué dans le domaine. Une concentration ainsi qu'une position sont attribuées à chaque particule. On fait ensuite avancer l'ensemble de ces particules jusqu'au nouveau pas de temps en suivant les caractéristiques (forward-tracking). La concentration moyenne obtenue après convection est calculée en moyennant toutes les concentrations des particules qui arrivent dans la maille en question. Une méthode Eulérienne sur maillage fixe de type différences finies explicite en temps est utilisée pour la dispersion. Les concentrations des particules sont ensuite mises à jour pour prendre en compte les variations dues à la dispersion. L'inconvénient majeur de la MOC est qu'elle nécessite un maillage rectangulaire et utilise un nombre important des particules pour éviter les oscillations. Pour palier à ce problème, la méthode modifiée des caractéristiques (MMOC) a été introduite par Douglas & Russell (1982). La MMOC est similaire à la MOC mais utilise nettement moins de particules. L'idée consiste à placer une particule au centre de chaque maille au nouveau pas de temps ( $n+1$ ) et on cherche sa position au temps ( $n$ ) (backward-tracking) où sa concentration est calculée par interpolation. De même qu'avec MOC une méthode de différences finies est utilisée pour la partie dispersive.

La MMOC introduit une diffusion numérique importante quand elle est utilisée avec une interpolation linéaire ou bilinéaire pour avoir les concentrations aux pieds des caractéristiques. Une interpolation d'ordre supérieur permet de limiter la diffusion mais introduit en contre partie des oscillations numériques au niveau des fronts de concentration (Cheng *et al.*, 1984).

La méthode HMOC (Hybrid Method Of Characteristics) proposé par Neumann (1984) combine les deux méthodes précédentes. En présence d'un front raide de concentration, la méthode MOC, qui introduit peu de diffusion numérique est utilisée avec des particules uniformément distribuées et un forward-tracking jusqu'au nouveau pas

de temps. Loin du front, la MMOC est utilisée avec un backward-tracking.

Les méthodes MOC, MMOC, HMOC ont notamment été utilisées sur des maillages rectangulaires en combinaison avec la méthode des différences finies. Par ailleurs, les méthodes ELM ont également été utilisées dans le contexte des éléments finis. Les méthodes ELG (Eulerian Lagrangian Galerkin) correspondent à la méthode des caractéristiques combinées avec la méthode des éléments finis de Galerkin.

De même que précédemment, deux catégories de ELG existent. Avec les «direct methods» chaque maille du maillage fixe au pas de temps ( $n$ ) est déplacée en faisant du forward-tracking le long des caractéristiques jusqu'au pas de temps ( $n+1$ ). Avec les «weak methods», chaque maille du maillage au temps ( $n+1$ ) est déplacée en faisant du back-tracking jusqu'au pas de temps ( $n$ ). Morton *et al.*, (1988) et Priestly (1994) ont montré que les «weak methods» sont préférables et présentent de meilleures propriétés de conservation que les «direct methods».

Toutes les méthodes ELM présentent cependant des problèmes de conservation de la masse et ne peuvent traiter correctement les conditions aux limites (Healy & Russell, 1993). Pour palier à ces problèmes, une nouvelle méthode a vu le jour au début des années 1990, la méthode ELLAM (Eulerian-Lagrangian Localized Adjoint Method).

Les méthodes ELLAM (Eulerian-Lagrangian localized adjoint method)

La méthode ELLAM consiste à combiner les idées d'une fonction test optimale et des méthodes ELM en choisissant une fonction test qui dépend de l'espace et du temps. Ceci donne une méthode ELM qui conserve la masse et qui permet d'intégrer correctement les conditions aux limites.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps présenter les différentes classes de méthode ELLAM pour la modélisation du transport non réactif en milieu poreux saturé et dans un second temps, nous allons présenter les problèmes numériques liés à cette méthode.

### 3.2 Equation de transport linéaire en milieu poreux saturé

Le transport non réactif en milieu poreux saturé est décrit par l'équation d'advection dispersion suivante:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot (UC) + \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla C) \quad (3.6)$$

Avec  $U$  le champ de vitesse,  $\mathbf{D}$  le tenseur de dispersion,  $C$  la concentration en soluté et  $\omega$  la porosité totale. Cette équation est développée en détails dans le chapitre I (équation (1.60)).

Pour décrire l'idée générale de la méthode ELLAM on considère le cas du transport linéaire monodimensionnel. En 1D l'équation de transport par advection dispersion est donnée par:

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -uC + D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.7)$$

Avec  $u$  la vitesse de Darcy unidimensionnelle et  $D$  le coefficient de dispersion.

On cherche à résoudre ce problème sur un domaine  $\Omega_{z,t} = [0,l] \times [0,T]$ , avec  $l$  la longueur du domaine et  $T$  la durée de la simulation. Des conditions initiales (concentration initiale nulle) et des conditions aux limites (de type Dirichlet à l'entrée et Neumann à la sortie) sont associés à ce problème.

### 3.3 Les méthodes ELLAM pour la résolution de l'équation d'advection dispersion

La méthode ELLAM est une extension en temps et en espace de la méthode des fonctions test optimales (FTO). Elle a été développée la première fois par Celia *et al.*, (1990) afin de remédier aux problèmes de conservation de masse et de traitement des conditions aux limites rencontrés dans les méthodes ELM. Cette méthode fournit une formulation consistante par l'utilisation de fonctions test spécifiques définies comme solution de l'équation de l'adjoint local. La méthode ELLAM nécessite les étapes suivantes:

#### 3.3.1 Discrétisation du domaine

La méthode ELLAM associe un schéma Lagrangien pour l'advection à un schéma Eulérien pour la dispersion. Elle nécessite donc la discrétisation du domaine avec un maillage quelconque (structuré ou non structuré).

Pour simplifier la présentation, on considère un maillage régulier avec un pas constant  $\Delta z$ .

### 3.3.2 Définition des fonctions test

La méthode ELLAM consiste à définir des fonctions test qui dépendent de l'espace et du temps. Ces fonctions sont discontinues en temps et définies uniquement sur le seul pas de temps  $[t^n, t^{n+1}]$ . Elles vérifient les propriétés suivantes:

$$w_i(z, t) = \begin{cases} w_i & t^n \leq t \leq t^{n+1} \\ 0 & t < t^n \text{ et } t > t^{n+1} \end{cases} \quad (3.8)$$

A  $t = t^{n+1}$ , la fonction  $w_i(z, t^{n+1})$  notée  $w_i^{n+1}$ , est classiquement:

- Soit la fonction linéaire des éléments finis. Dans ce cas on parle de FE-ELLAM.
- Soit la fonction porte des volumes finis (1 sur l'élément et 0 ailleurs). Dans ce cas on parle de FV-ELLAM.

Pour la méthode FE-ELLAM, la fonction test  $w_i(z, t)$  est présentée sur la figure 3.2. La fonction test  $w_i^{n+1}$  est définie sur chaque noeud de la façon suivante:

$$w_i^{n+1} = w_i(z, t^{n+1}) = \begin{cases} \frac{z - z_{i-1}}{z_i - z_{i-1}} & z_{i-1} \leq z \leq z_i \\ \frac{z_{i+1} - z}{z_{i+1} - z_i} & z_i \leq z \leq z_{i+1} \\ 0 & z < z_i \text{ ou } z > z_{i+1} \end{cases} \quad (3.9)$$

De même pour la méthode FV-ELLAM  $w_i(z, t)$  est présentée sur la figure 3.3. La fonction  $w_i^{n+1}$  est définie sur chaque maille de la façon suivante:

$$w_i^{n+1} = w_i(z, t^{n+1}) = \begin{cases} 1 & z_{i-1/2} \leq z \leq z_{i+1/2} \\ 0 & z < z_{i-1/2} \text{ ou } z > z_{i+1/2} \end{cases} \quad (3.10)$$

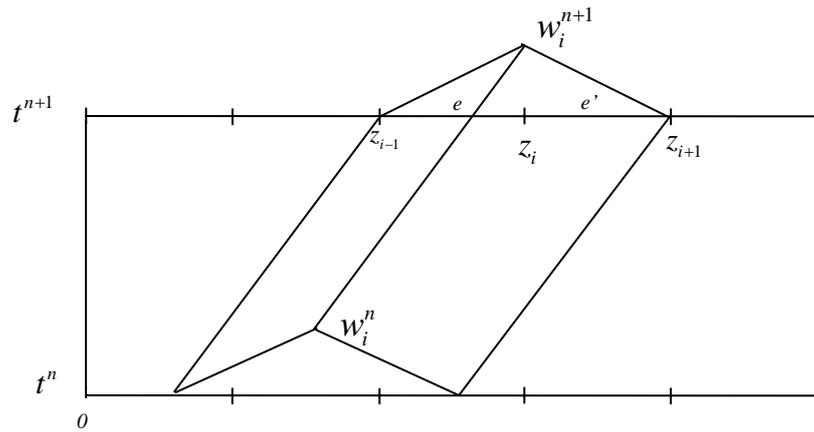


Figure 3.2: Fonction test pour la méthode FE-ELLAM

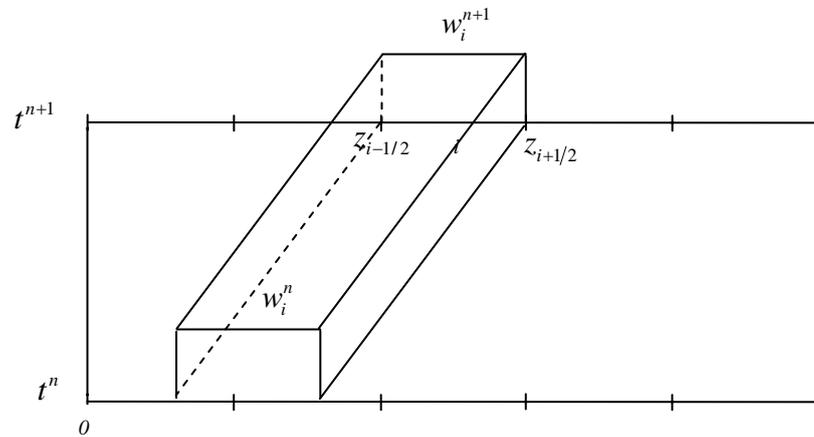


Figure 3.3: Fonction test pour la méthode FV-ELLAM

### 3.3.3 Écriture variationnelle de la méthode ELLAM

Les fonctions test de la méthode ELLAM dépendent de l'espace et du temps, pour cela la formulation variationnelle nécessite une intégration double (espace + temps).

$$\int_0^T \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( uc - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] w_i(z, t) dz dt = 0 \quad (3.11)$$

En tenant compte que la fonction  $w_i(z, t)$  est nulle à l'extérieur de l'intervalle  $[t^n, t^{n+1}]$ , on peut écrire la formulation variationnelle de la façon suivante:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] w_i(z, t) dz dt = 0 \quad (3.12)$$

En décomposant la dérivée spatiale, l'équation (3.12) devient:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial C}{\partial t} w_i + \frac{\partial(uC)}{\partial z} w_i - \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right] dz dt = 0 \quad (3.13)$$

avec  $w_i = w_i(z, t)$ . Les dérivées de l'équation (3.13) sont calculées de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} w_i &= \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} - C \frac{\partial w_i}{\partial t} \\ \frac{\partial(uC)}{\partial z} w_i &= \frac{\partial(uCw_i)}{\partial z} - uC \frac{\partial w_i}{\partial z} \\ -\frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i &= -\frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} w_i \right) + D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.14)$$

En substituant (3.14) dans (3.13), on obtient:

$$\begin{aligned} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right) + D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} \right] dz dt \\ - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left( \frac{\partial w_i}{\partial t} + u \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) C dz dt = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

On souhaite annuler la deuxième intégrale de cette équation qui contient la partie hyperbolique. La méthode ELLAM consiste à choisir des fonctions test  $w_i$  qui vérifient l'équation d'adjoint local suivante:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + u \frac{\partial w_i}{\partial z} = 0 \quad (3.16)$$

Rappelons que la dérivée particulière est donnée par:

$$\frac{dw_i}{dt} = \frac{\partial w_i}{\partial t} + u \frac{\partial w_i}{\partial z} \quad (3.17)$$

La fonction  $w_i$  est donc constante le long de la caractéristique donnée par:

$$\frac{dz}{dt} = u \quad (3.18)$$

La formulation variationnelle (3.15) devient:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} + D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right) \right] dz dt = 0 \quad (3.19)$$

Cette équation est décomposée en trois intégrales:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} dz dt \quad (3.20)$$

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} dz dt \quad (3.21)$$

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right) dz dt \quad (3.22)$$

La première intégrale peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} dz dt &= \int_{\Omega} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} dt dz = \\ &= \int_{\Omega} C^{n+1} w_i^{n+1} dz - \int_{\Omega} C^n w_i^n dz \end{aligned} \quad (3.23)$$

Avec  $C^{n+1}$  (resp.  $C^n$ ) la concentration au pas de temps  $(n+1)$  (resp.  $n$ ) et  $w_i^{n+1}$  (resp.  $w_i^n$ ) la fonction test au pas de temps  $(n+1)$  (resp.  $n$ )

La deuxième intégrale de l'équation (3.19) est calculée numériquement par la méthode d'Euler backward à un seul point:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} dz dt = \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz \quad (3.24)$$

Avec,  $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ , le pas de temps.

La troisième intégrale de (3.19) est calculée de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right) dz dt &= \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left[ \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right]_0^l dt \\ &= \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=l} dt \right) - \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=0} dt \right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

L'équation (3.19) devient donc:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} C^{n+1} w_i^{n+1} dz + \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz dt + \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=l} dt \right) \\ - \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=0} dt \right) = \int_{\Omega} C^n w_i^n dz \end{aligned} \quad (3.26)$$

Les termes de cette équation correspondent successivement à la masse au nouveau pas de temps ( $n+1$ ), l'échange par dispersion exprimée au pas de temps ( $n+1$ ), la masse qui entre ou sort par les frontières entre les temps ( $n$ ) et ( $n+1$ ) et la masse au pas de temps ( $n$ ).

### 3.3.4 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n+1$ )

Le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n+1$ ) dépend de la méthode utilisée:

#### *La méthode FE-ELLAM*

Pour la méthode FE-ELLAM, cette intégrale est décomposée en deux parties sur les intervalles  $[z_{i-1}, z_i]$  et  $[z_i, z_{i+1}]$ :

$$\int_{\Omega} c^{n+1} w_i^{n+1} dz = \int_{z_{i-1}}^{z_i} c^{n+1} w_i^{n+1} dz + \int_{z_i}^{z_{i+1}} c^{n+1} w_i^{n+1} dz \quad (3.27)$$

Sur chaque intervalle, la concentration  $C^{n+1}$  est une combinaison linéaire des concentrations aux nœuds.

L'équation (3.27) devient:

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} c^{n+1} w_i^{n+1} dz &= C_{i-1} \int_{z_{i-1}}^{z_i} w_{i-1}^{n+1} w_i^{n+1} dz + C_i \int_{z_{i-1}}^{z_i} w_i^{n+1} w_i^{n+1} dz \\
 &+ C_i \int_{z_i}^{z_{i+1}} w_i^{n+1} w_i^{n+1} dz + C_{i+1} \int_{z_i}^{z_{i+1}} w_{i+1}^{n+1} w_i^{n+1} dz
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Les intégrales de la fonction test  $w_i^{n+1}$  sont calculées analytiquement en utilisant l'équation (3.9):

$$\begin{aligned}
 \int_{z_{i-1}}^{z_i} w_{i-1}^{n+1} w_i^{n+1} dz &= \int_{z_i}^{z_{i+1}} w_{i+1}^{n+1} w_i^{n+1} dz = \frac{\Delta z}{6} \\
 \int_{z_{i-1}}^{z_i} w_i^{n+1} w_i^{n+1} dz &= \int_{z_i}^{z_{i+1}} w_i^{n+1} w_i^{n+1} dz = \frac{\Delta z}{3}
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

En substituant (3.29) dans (3.28), on obtient:

$$\int_{\Omega} c^{n+1} w_i^{n+1} dz = \frac{\Delta z}{6} C_{i-1}^{n+1} + \frac{2\Delta z}{3} C_i^{n+1} + \frac{\Delta z}{6} C_{i+1}^{n+1} \tag{3.30}$$

Ce calcul est le même que celui pour la méthode standard des éléments finis.

#### *La méthode FV-ELLAM*

Avec la méthode FV-ELLAM, l'intégrale de masse au pas de temps  $(n+1)$  devient:

$$\int_{\Omega} c^{n+1} w_i^{n+1} dz = \int_{z_{i-1/2}}^{z_{i+1/2}} c^{n+1} w_i^{n+1} dz \tag{3.31}$$

Sur l'intervalle  $[z_{i-1/2}, z_{i+1/2}]$ , la fonction  $w_i^{n+1}$  est égale à 1. La concentration  $c^{n+1}$  est une fonction linéaire des concentrations aux centres des éléments. L'intégrale de masse au pas de temps  $(n+1)$  est donnée par:

$$\int_{\Omega} c^{n+1} w_i^{n+1} dz = \Delta z \left( \frac{1}{8} C_{i-1}^{n+1} + \frac{3}{4} C_i^{n+1} + \frac{1}{8} C_{i+1}^{n+1} \right) \tag{3.32}$$

### 3.3.5 Calcul de l'intégrale d'échange par dispersion

#### La méthode FE-ELLAM

Avec FE-ELLAM, l'intégrale de dispersion est divisée en deux parties:

$$\begin{aligned} \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz = \\ D^e \Delta t \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz + D^{e'} \Delta t \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz \end{aligned} \quad (3.33)$$

avec  $D^e$  (resp.  $D^{e'}$ ) est le coefficient de dispersion sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_i]$  (resp.  $[z_i, z_{i+1}]$ ).

Les intégrales de l'équation (3.33) sont calculées analytiquement, On obtient alors:

$$\begin{aligned} \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz = \\ -\frac{D^e \Delta t}{\Delta z} C_{i-1}^{n+1} + \frac{(D^e + D^{e'}) \Delta t}{\Delta z} C_i^{n+1} - \frac{D^{e'} \Delta t}{\Delta z} C_{i+1}^{n+1} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Dans le cas d'un coefficient de dispersion constant, l'équation (3.34) devient:

$$\Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz = \frac{D \Delta t}{\Delta z} \left( -C_{i-1}^{n+1} + 2C_i^{n+1} - C_{i+1}^{n+1} \right) \quad (3.35)$$

#### La méthode FV-ELLAM

Avec la méthode FV-ELLAM, l'intégrale de dispersion devient:

$$\Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial c^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz = \frac{D^i \Delta t}{\Delta z} \left( C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1} \right) \quad (3.36)$$

**Remarque:** Pour l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) et les intégrales sur les limites, le calcul avec FE-ELLAM et FV-ELLAM se fait de la même façon. Dans le reste de ce chapitre, on va calculer ces intégrales avec FE-ELLAM.

### 3.3.6 Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ )

Les difficultés rencontrées avec la méthode ELLAM sont liées essentiellement à l'approximation de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ). Le calcul de cette intégrale nécessite la connaissance de la concentration  $C^n$  et des fonctions test  $w_i^n$ . Au pas de temps ( $n$ ) la concentration est une fonction linéaire de l'espace alors que le calcul de  $w_i^n$  se fait par la translation de  $w_i^{n+1}$  de  $t^{n+1}$  à  $t^n$  en suivant les caractéristiques (Figure 3.4).

Le fait que les pieds des caractéristiques ne sont pas forcement confondus avec les nœuds du maillage au temps  $t^n$  (sauf dans le cas où CFL est un entier) rend le calcul de masse au pas de temps ( $n$ ) compliqué. Pour les cas simples tel que le transport unidimensionnel avec des coefficients constants et/ou avec un maillage régulier, cette intégrale peut être calculer analytiquement (Celia *et al.*, 1990).

Pour ce faire, l'intégrale est décomposée de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} C^n w_i^n dz = & \int_0^{z_{i-1}^*} C^n w_i^n dz + \int_{z_{i-1}^*}^{z_{i-Nce-1}^*} C^n w_i^n dz + \int_{z_{i-Nce-1}^*}^{z_i^*} C^n w_i^n dz + \int_{z_i^*}^{z_{i-Nce}} C^n w_i^n dz \\ & + \int_{z_{i-Nce}}^{z_{i+1}^*} C^n w_i^n dz + \int_{z_{i+1}^*}^l C^n w_i^n dz \end{aligned} \quad (3.37)$$

avec  $z_{i-1}^*$ ,  $z_i^*$  et  $z_{i+1}^*$  sont respectivement les images de  $z_{i-1}$ ,  $z_i$  et  $z_{i+1}$  par le backward-tracking (Figure 3.4).  $Nce$  est la partie entière de CFL.

Ces intégrales sont calculées analytiquement en écrivant les expressions de la fonction test et de la concentration sur chaque sous intervalle. D'après Celia *et al.*, 1990, l'intégrale de masse au temps ( $n$ ) est donnée par:

$$\int_{\Omega} C^n w_i^n dz = \Delta z \left( \beta_1 C_{i-Nce-2}^n + \beta_2 C_{i-Nce-1}^n + \beta_3 C_{i-Nce}^n + \beta_4 C_{i-Nce+1}^n \right) \quad (3.38)$$

Les coefficients  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_4$  sont donnés par:

$$\beta_1 = \frac{1}{6} - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{6} \quad (3.39)$$

$$\beta_2 = \frac{2}{3} - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{2} \quad (3.40)$$

$$\beta_3 = \frac{1}{6} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{2} \quad (3.41)$$

$$\beta_4 = \frac{\alpha^3}{6} \quad (3.42)$$

Avec  $\alpha = 1 - (CFL - Nce)$  et  $CFL = u\Delta t / \Delta z$

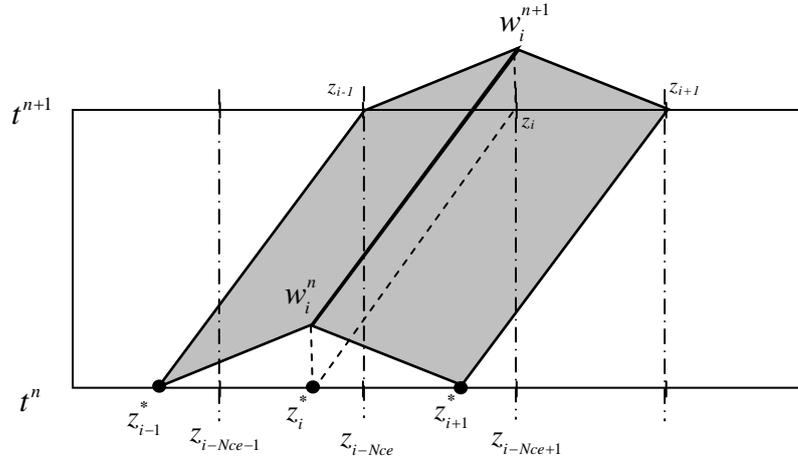


Figure 3.4: La translation de la fonction  $w_i^{n+1}$  selon les caractéristiques pour le calcul de  $w_i^n$ .

Dans les cas compliqués (transport multidimensionnel, vitesse variable avec l'espace et maillage irrégulier) où le calcul analytique de l'intégrale au pas de temps ( $n$ ) est impossible, des méthodes d'intégration numériques sont utilisées pour approcher cette intégrale. Les méthodes d'intégration numériques consistent à définir des points d'intégration et à associer à chaque point un poids. Ainsi deux approches peuvent être utilisées: l'approche backward-tracking ou l'approche forward-tracking.

#### *Approche backward-tracking*

Cette approche consiste dans un premier temps à faire de backward-tracking pour chaque fonction test  $w_i^{n+1}$  afin d'avoir son image à  $t^n$ , puis dans un second temps à calculer l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) en définissant des points d'intégration sur cette image.

Donc, pour calculer l'intégrale au pas de temps ( $n$ ) de la fonction  $w_i$ , on commence par faire le backward-tracking des intervalles  $[z_{i-1}, z_i]$  et  $[z_i, z_{i+1}]$  de  $t^{n+1}$  à  $t^n$ . Soit  $z_{i-1}^*$ ,  $z_i^*$  et  $z_{i+1}^*$  les images par le backward-tracking de  $z_{i-1}$ ,  $z_i$  et  $z_{i+1}$  respectivement (Figure 3.5). Les points d'intégration sont définis sur les intervalles  $[z_{i-1}^*, z_i^*]$  et  $[z_i^*, z_{i+1}^*]$  (Figure 3.5).

Dans le cas simple, la relation entre  $z_k^*$  et  $z_k$  est donnée par:

$$z_i^* = z_i - u(t^{n+1} - t^n) \quad (3.43)$$

Donc l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) est calculée de la façon suivante:

$$\int_{\Omega} C^n w_i^n dz = \sum_{k=1}^{np_i} p_k C^n(z_k^*) w_i^n(z_k^*) \quad (3.44)$$

Avec  $np_i$  le nombre des points d'intégration sur l'intervalle  $[z_{i-1}^*, z_{i+1}^*]$ ,  $p_k$  les poids d'intégration définis par la méthode d'intégration,  $C^n(z_k^*)$  (resp.  $w_i^n(z_k^*)$ ) la concentration (resp. la valeur de la fonction  $w_i(z, t)$ ) du  $k^{\text{ème}}$  point d'intégration au pas de temps ( $n$ ).

Les concentrations aux points d'intégration sont calculées par une interpolation des concentrations aux nœuds et  $w_i^n(z_k^*)$  est donné par:

$$w_i^n(z_k^*) = w_i^{n+1}(z_k) \quad (3.45)$$

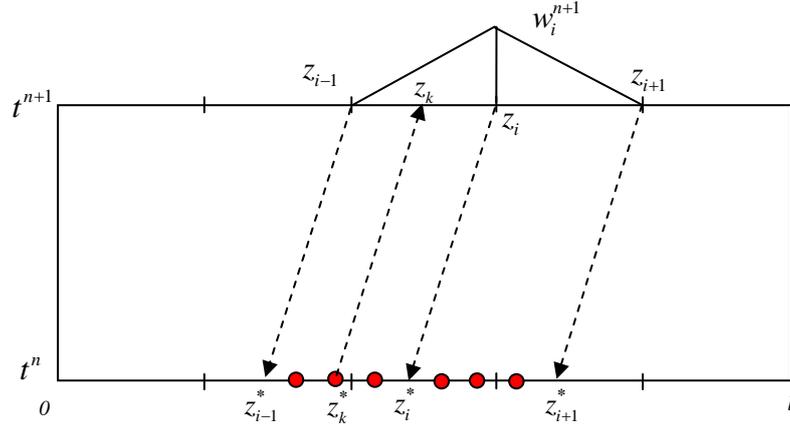


Figure 3.5: Les points d'intégration pour l'approche backward-tracking

#### Approche forward-tracking

L'approche forward-tracking a été proposée par Russell & Trujilo (1990) et a été utilisé en 1D par Healy & Russell (1993). L'idée consiste à répartir les points d'intégration au pas de temps ( $n$ ) et à faire le forward-tracking jusqu'au pas de temps ( $n+1$ ). La masse associée à chaque point sera ajoutée dans le terme de droit (du système global) correspondant à la fonction test de la maille d'arrivée.

Donc il faut commencer par définir des points d'intégration au pas de temps ( $n$ ), puis faire le forward-tracking de ces particules de  $t^n$  jusqu'au  $t^{n+1}$ . Ensuite les particules qui arrivent dans un élément ( $i$ ) seront utilisées pour calculer des intégrales des fonctions test  $w_{i-1}$  et  $w_i$  (Figure 3.6).

L'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) d'une fonction test  $w_i$  sera donnée par:

$$\int_{\Omega} C^n w_i^n dz = \sum_{k=1}^{np_i} p_k C^n(z_k) w_i^n(z_k) = \sum_{k=1}^{np_i} p_k C^n(z_k) w_i^{n+1}(\tilde{z}_k) \quad (3.46)$$

Avec  $np_i$  le nombre des points d'intégration qui arrivent à l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$ ,  $p_k$  les poids d'intégration définis par la méthode d'intégration,  $\tilde{z}_k$  l'image de  $z_k$  par le forward-tracking.  $C^n(z_k)$  la concentration du  $k^{\text{ème}}$  point d'intégration au pas de temps ( $n$ ). Cette

concentration est calculée par une interpolation sur les concentrations aux nœuds voisins.

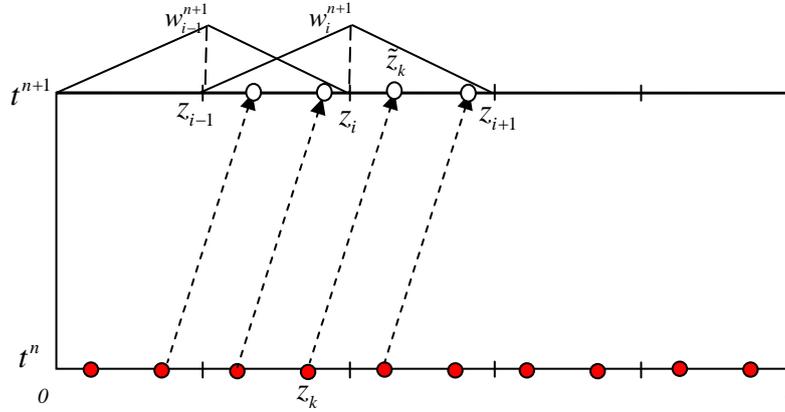


Figure 3.6: Les points d'intégration pour l'approche forward-tracking

### 3.3.7 Calcul de la masse entrante

La masse entrante par la frontière amont de domaine est donnée par l'intégrale suivante:

$$q_{in} = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=0} dt \quad (3.47)$$

Cette intégrale contient la masse qui entre par advection et dispersion. En négligeant le flux dispersif (3.47) devient:

$$q_{in} = \int_{t^n}^{t^{n+1}} uC(0,t) w_i(0,t) dt \quad (3.48)$$

Pour des conditions aux limites de type Dirichlet la concentration à l'entrée du domaine est donnée par  $C^{inj}$  constante entre  $t^n$  et  $t^{n+1}$ , l'équation (3.48) s'écrit:

$$q_{in} = C^{inj} u \int_{t^n}^{t^{n+1}} w_i(0,t) dt \quad (3.49)$$

Cette intégrale peut être calculée analytiquement en écrivant l'expression explicite de la fonction  $w_i(0,t)$  en fonction du temps (Celia *et al.*, 1990).

Pour trouver l'expression analytique de  $w_i(0,t)$ , on définit pour chaque fonction  $w_i^{n+1}$  trois caractéristiques  $z_g$ ,  $z_c$  et  $z_d$  qui passent respectivement par  $z_{i-1}$ ,  $z_i$  et  $z_{i+1}$  (Figure 3.7). Quand l'une de ces caractéristiques coupe la frontière, l'intégrale (3.49) devient non nulle. Le nombre de fonctions test ayant une ou plusieurs caractéristiques qui touchent la frontière est égal à la partie entière du nombre de Courant ( $Nce$ ). Pour simplifier la présentation on suppose que  $1 \leq CFL < 2$ . Dans ce cas, l'intégrale (3.49) est non nulle uniquement dans l'équation associée à la première fonction test  $w_1$ . Le calcul de cette intégrale nécessite l'écriture de l'expression de la fonction  $w_1(0,t)$  (Figure 3.8). Cette fonction vérifie les propriétés suivantes:

$$w_1(0,t) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{u\Delta t - z_2}{\Delta z} & t = t^n \\ \text{linéaire} & t^n < t < t^* \\ 1 & t = t^* \\ \text{linéaire} & t^* < t < t^{n+1} \\ 0 & t = t^{n+1} \end{array} \right\} \quad (3.50)$$

L'expression de la fonction  $w_1(0,t)$  est donnée par:

$$w_1(0,t) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{t-t^n}{t^n-t^*} \left( \frac{u\Delta t - z_2}{\Delta z} + 1 \right) + \frac{u\Delta t - z_2}{\Delta z} & t^n \leq t \leq t^* \\ \frac{t-t^{n+1}}{t^*-t^{n+1}} & t^* < t \leq t^{n+1} \end{array} \right\} \quad (3.51)$$

Avec la forme explicite de la fonction  $w_1(0,t)$ , l'intégrale (3.49) devient:

$$q_{in} = C^{inj} u \left( \frac{t^* - t^n}{2} \left( \frac{u\Delta t - z_2}{\Delta z} + 1 \right) + \frac{t^{n+1} - t^*}{2} \right) \quad (3.52)$$

Dans les cas de transport multidimensionnel, vitesse variable avec l'espace et/ou maillage irrégulier, le calcul analytique de l'intégrale (3.49) devient compliqué. Des méthodes d'intégration numériques sont utilisées pour approcher cette intégrale. Le calcul numérique se

fait de la même façon que l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) avec forward-tracking ou backward-tracking.

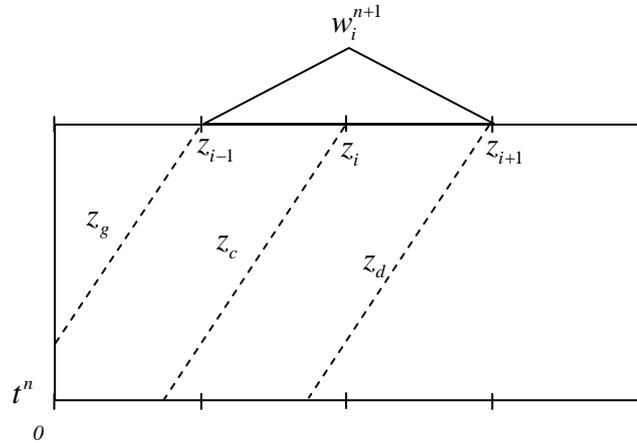


Figure 3.7: Les caractéristiques  $z_g$ ,  $z_c$  et  $z_d$

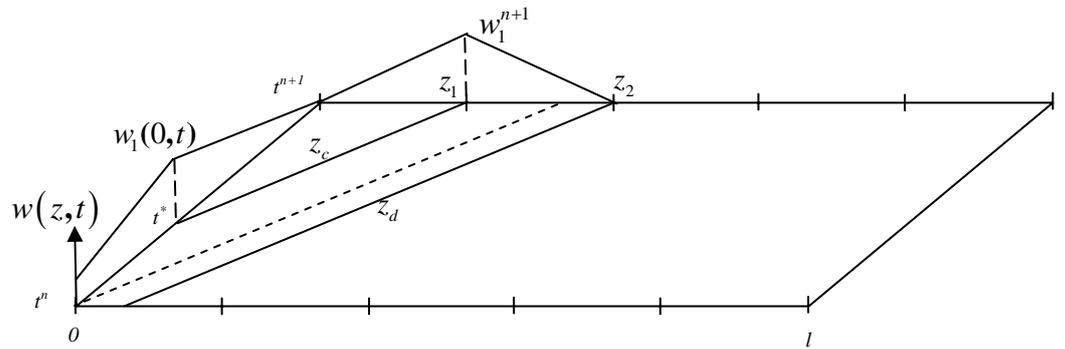


Figure 3.8: Le fonctions  $w_1(0,t)$  et  $w_1^{n+1}$

### Approche backward-tracking

L'intégrale de masse entrante est non nulle pour les fonctions test  $w_i$  qui ont au moins une caractéristique qui touche la frontière. Pour chaque fonction  $w_i$  qui vérifie cette condition, le calcul de cette intégrale avec l'approche backward-tracking consiste dans un premier temps à faire le backward de l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  de  $t^{n+1}$  jusqu'au  $t^n$ . L'image de cet intervalle par backward-tracking est donnée par l'intervalle  $[t_{i-1}^*, t_{i+1}^*]$  sur l'axe de temps à la frontière amont du domaine (Figure 3.9). Dans un second temps, l'approche backward-tracking consiste à définir des points d'intégration  $t_k^* \in [t_{i-1}^*, t_{i+1}^*]$  et à calculer l'intégrale numériquement de la façon suivante:

$$q_{in} = uC^{inj} \int_{t^n}^{t^{n+1}} w_i(0,t) dt = uC^{inj} \sum_{k=1}^{npf_i} P_k w_i(0,t_k^*) \quad (3.53)$$

Avec  $npf_i$  le nombre des points d'intégration sur l'intervalle  $[t_{i-1}^*, t_{i+1}^*]$ ,  $P_k$  le poids des points sur l'axe de temps, donné par la méthode d'intégration.

La valeur de  $w_i(0,t_k^*)$  est obtenue par:

$$w_i(0,t_k^*) = w_i(z_k, t^{n+1}) \quad (3.54)$$

Avec  $z_k$  la tête de la caractéristique qui passe par  $t_k^*$  (Figure 3.9).

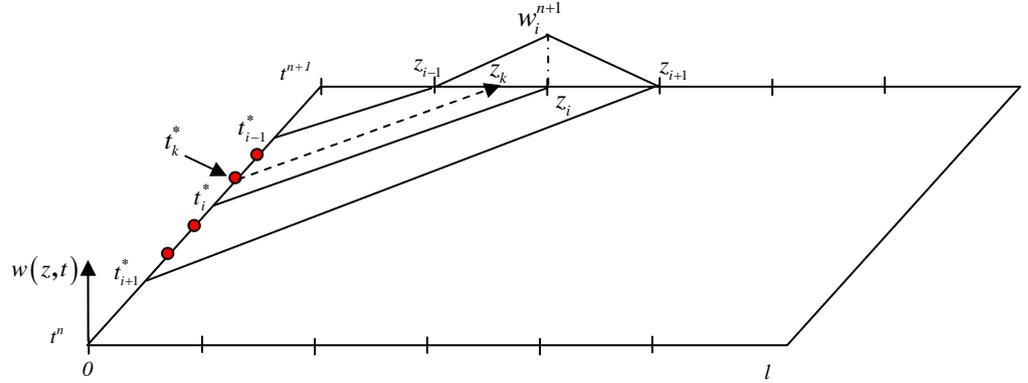


Figure 3.9: Les points d'intégration utilisés par l'approche backward-tracking pour le calcul de l'intégrale de masse entrante.

#### Approche forward-tracking

Pour calculer l'intégrale de masse entrante, l'approche forward-tracking consiste à définir des points d'intégration sur l'intervalle  $[t^n, t^{n+1}]$  (Figure 3.10). Ensuite, elle consiste à transporter ces points jusqu'au pas de temps  $(n+1)$ . Ainsi, les points qui arrivent dans l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  seront utilisés pour calculer les intégrales de masse entrante associée à la fonction test  $w_i$ . Cette intégrale est calculée de la façon suivante:

$$q_{in} = uC^{inj} \int_{t^n}^{t^{n+1}} w_i(0,t) dt = uC^{inj} \sum_{k=1}^{npf_i} P_k w_i(0,\tilde{z}_k) \quad (3.55)$$

Avec  $npf_i$  le nombre des points d'intégration qui arrivent sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$ .  $P_k$  les poids d'intégration des points sur l'axe

de temps, donné par la méthode d'intégration.  $\tilde{z}_k$  et l'image de  $t_k$  par le forward-tracking.

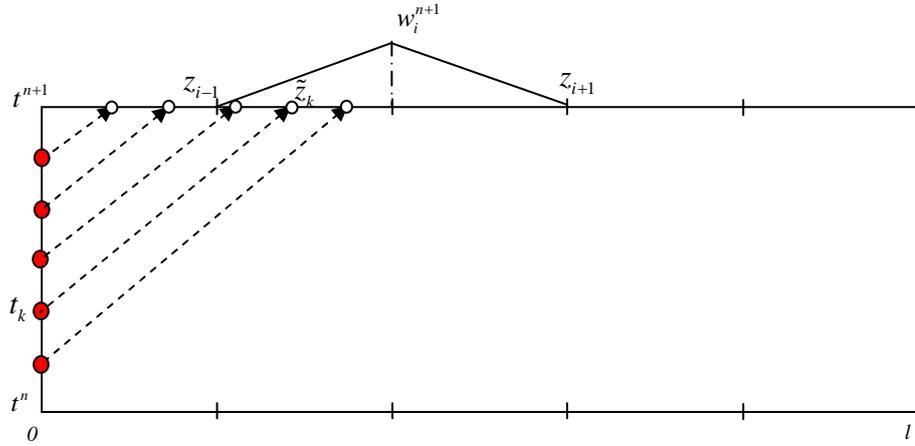


Figure 3.10: Les points d'intégration utilisés par l'approche forward-tracking pour le calcul de l'intégrale de masse entrante.

### 3.3.8 Calcul de l'intégrale de la masse sortante

La masse sortante par la frontière avale du domaine est donnée par l'intégrale suivante:

$$q_{out} = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=l} dt \quad (3.56)$$

Cette intégrale regroupe les flux advectif et dispersif. Pour des conditions aux limites de type Dirichlet ou Neumann (flux total imposé), cette intégrale est souvent calculée en utilisant des degrés de liberté additionnels selon le nombre de courant (voir Celia *et al.*, 1990; Russell & Celia, 2002 pour les détails). Dans les applications nous avons très souvent un flux dispersif nul. Dans ce cas, l'intégrale de la masse sortante devient:

$$q_{out} = \int_{t^n}^{t^{n+1}} uC w_i(l, t) dt \quad (3.57)$$

Cette intégrale est nulle pour toutes les fonctions test sauf la dernière (la fonction test définie sur le dernier nœud). Elle peut être calculée numériquement en définissant des points d'intégration sur l'axe de temps (à la frontière avale du domaine). Cependant Younes *et al.*, 2006 suggèrent que dans le cas d'un flux dispersif nul à la sortie du domaine, le calcul cette intégrale n'est pas nécessaire. En effet, cette intégrale se simplifie avec une partie de l'intégrale de masse au pas

de temps ( $n$ ). Pour comprendre cette démarche, on va l'appliquer avec l'approche forward-tracking (le même développement est possible pour l'approche backward-tracking).

Si  $Nn$  est le nombre de nœuds, l'intégrale de masse sortante est non nulle seulement pour l'équation associée à la fonction  $w_{Nn}(z,t)$  (Figure 3.11).

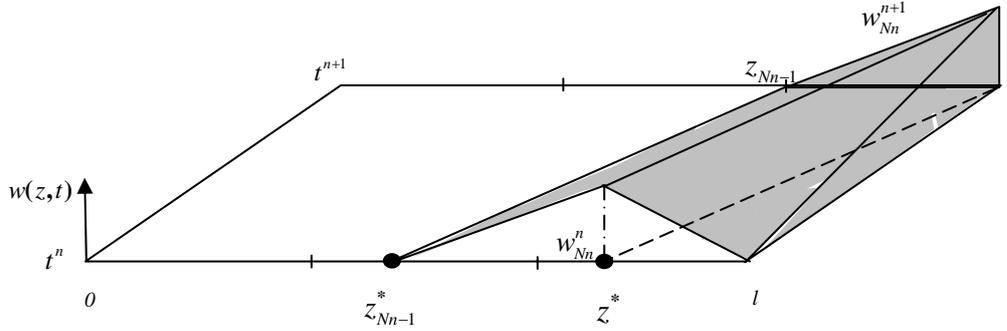


Figure 3.11: La fonction  $w_{Nn}$  pour le calcul de la masse sortante.

L'équation associée à cette fonction est donnée par:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} C^{n+1} w_{Nn}^{n+1} dz + \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_{Nn}^{n+1}}{\partial z} dz dt + \int_{t^n}^{t^{n+1}} u C w_{Nn} \Big|_{z=l} dt \\ = \int_{\Omega} C^n w_{Nn}^n dz \end{aligned} \quad (3.58)$$

En calculant analytiquement l'intégrale de masse au pas de temps ( $n+1$ ) et l'intégrale de dispersion, l'équation (3.58) devient:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta z}{6} C_{Nn-1}^{n+1} + \frac{\Delta z}{3} C_{Nn}^{n+1} + \frac{D \Delta t}{\Delta z} \left( -C_{Nn-1}^{n+1} + C_{Nn}^{n+1} \right) \\ + \int_{t^n}^{t^{n+1}} u C w_{Nn} \Big|_{z=l} dt = \int_{\Omega} C^n w_{Nn}^n dz \end{aligned} \quad (3.59)$$

Calculons l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) et l'intégrale de masse sortante en utilisant l'approche forward-tracking qui consiste à définir des points d'intégration au pas de temps ( $n$ ) et à transporter ces points jusqu'au pas de temps ( $n+1$ ) (Figure 3.12)

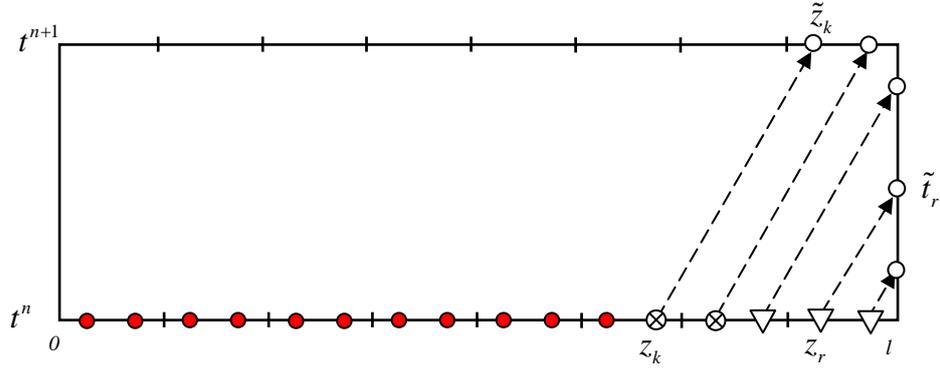


Figure 3.12: Les points d'intégration nécessaires au calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n) et de la masse sortante.

Les points qui vont servir au calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n) associée à la fonction  $w_{Nn}$ , sont les points qui ont leur image par forward-tracking sur l'intervalle  $[z_{Nn-1}, l]$  (les points  $\otimes$ ) ou sur l'axe de temps à la frontière avale de domaine (les points  $\nabla$ ), Ainsi cette intégrale est donnée par:

$$\int_{\Omega} C^n w_i^n dz = \sum_{k=1}^{npb} p_k C^n(z_k) w_{Nn}(\tilde{z}_k, t^{n+1}) + \sum_{r=1}^{npv} p_r C^n(z_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r) \quad (3.60)$$

$npb$  (resp.  $npv$ ) étant le nombre des points d'intégration ( $\otimes$ ) (resp.  $\nabla$ ),  $\tilde{z}_k$  (resp.  $\tilde{t}_r$ ) est l'image de  $z_k$  (resp.  $z_r$ ),  $p_k$  et  $p_r$  les poids d'intégration pour les points ( $\otimes$ ) et ( $\nabla$ ) respectivement.

L'intégrale de masse sortante peut être calculée numériquement en utilisant les images des points d'intégration ( $\nabla$ ). Elle est donnée par:

$$\int_{\Omega} u C w_i \Big|_{z=l} dt = u \sum_{r=1}^{npv} P_r C_{Nn}(\tilde{t}_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r) \quad (3.61)$$

Avec  $P_r$  le poids d'intégration des points sur l'axe de temps à la frontière avale de domaine.

En substituant (3.60) et (3.61) dans (3.59) on obtient l'équation suivante:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Delta z}{6} C_{Nn-1}^{n+1} + \frac{\Delta z}{3} C_{Nn}^{n+1} + \frac{D\Delta t}{\Delta z} \left( -C_{Nn-1}^{n+1} + C_{Nn}^{n+1} \right) \\
 + u \sum_{r=1}^{npv} P_r C_{Nn}(\tilde{t}_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r) &= \sum_{k=1}^{npb} p_k C^n(z_k) w_{Nn}(\tilde{z}_k, t^{n+1}) + \sum_{r=1}^{npv} p_r C^n(z_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r)
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Cependant, à la sortie on a un flux dispersif nul, donc:

$$\sum_{r=1}^{npv} P_r C_{Nn}(\tilde{t}_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r) = \sum_{r=1}^{npv} p_r C^n(z_r) w_{Nn}(l, \tilde{t}_r) \tag{3.63}$$

L'équation (3.62) devient donc:

$$\frac{\Delta z}{6} C_{Nn-1}^{n+1} + \frac{\Delta z}{3} C_{Nn}^{n+1} + \frac{D\Delta t}{\Delta z} \left( -C_{Nn-1}^{n+1} + C_{Nn}^{n+1} \right) = \sum_{k=1}^{npb} p_k C^n(z_k) w_{Nn}(\tilde{z}_k, t^{n+1}) \tag{3.64}$$

Cette dernière équation peut être obtenue directement à partir de l'équation (3.59), en annulant l'intégrale de masse sortante et en attribuant aux points qui atteignent la frontière des poids d'intégration nuls.

Donc, dans le cas d'un flux dispersif nul à la sortie, le calcul de l'intégrale de masse sortante n'est pas nécessaire. Il suffit pour simplifier cette intégrale de changer le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) en attribuant aux points d'intégrations qui atteignent la frontière des poids nuls.

### 3.4 Les Problèmes numériques des ELLAM

La méthode ELLAM est l'une des approches les plus attractives pour la résolution des problèmes de transport à advection dominante. Elle permet la résolution de l'équation de transport sans aucune contrainte sur le pas de temps. Néanmoins cette méthode souffre de certains problèmes numériques tels que les oscillations non physiques et la diffusion numérique.

#### 3.4.1 Les oscillations non physiques avec les ELLAM

La méthode ELLAM présente dans certains cas des oscillations non physiques. Ces oscillations résultent principalement de l'approche utilisée pour le calcul de la masse au pas de temps ( $n$ ), du choix de la fonction test et de l'utilisation d'une matrice de masse consistante.

*Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ )*

Les deux approches utilisées pour le calcul de la masse au pas de temps ( $n$ ) sont: le forward-tracking et le backward-tracking.

L'approche forward-tracking a été proposée la première fois par Russell & Trujillo (1990). Avec cette approche, les points d'intégration sont définis au temps  $(n)$  et sont transportés au temps  $(n+1)$  par forward-tracking. Cette approche est simple à mettre en œuvre, elle permet de conserver la masse (Healy & Russell, 1993) et de traiter facilement les conditions aux limites. Cependant, elle introduit dans certains cas des oscillations non physiques. Ces oscillations résultent principalement de la distribution de la masse au temps  $(n+1)$ . Avec le forward-tracking, on n'est pas certain d'avoir assez de masse dans chaque maille au temps  $(n+1)$  surtout avec un maillage non uniforme. De plus, quand une maille au temps  $(n+1)$  reçoit un nombre disproportionné de points d'intégration, elle peut avoir un excès de masse ce qui se traduit par le non respect du principe de maximum et par des oscillations non physiques dans la solution finale (Healy & Russell, 1993).

Ce problème peut être réduit en augmentant le nombre de points d'intégration, ce qui est très coûteux en place mémoire et temps de calcul. Une autre solution est de rajouter des points d'intégration stratégiques (SSIP). Les positions des SSIP sont déterminées par backward de certains points d'intégration du temps  $(n+1)$  jusqu'au temps  $(n)$  (Healy & Russell, 1993; Younes & Ackerer, 2005).

L'approche backward-tracking a été développée par plusieurs auteurs (Binning, 1994; Ewing & Wang, 1994; Binning & Celia, 1996). Elle consiste à définir l'image de chaque maille par backward-tracking et calculer l'intégrale sur cette image pour mieux gérer la distribution de masse au pas de temps  $(n+1)$ . Cependant, la géométrie de l'image au temps  $(n)$  peut être difficile à trouver surtout lorsqu'on atteint les limites du domaine pendant le back-tracking ceci engendre des oscillations non physiques et un schéma non conservatif. Par conséquent, l'approche back-tracking est considérée non pratique pour les problèmes multidimensionnels (Binning & Celia, 1996; Younes & Ackerer, 2005).

#### *Choix des fonctions test*

Certaines fonctions test sont plus sensibles aux oscillations non physiques introduites par l'approche forward-tracking. Les fonctions test utilisées par la méthode ELLAM sont classiquement les fonctions test des volumes finis ou les fonctions test des éléments finis.

Healy & Russell, (1993) ont utilisé les volumes dans le but d'avoir un schéma conservatif à l'échelle local. L'inconvénient de cette méthode est sa sensibilité aux oscillations non physiques. Les oscillations, introduites par le forward-tracking, deviennent plus importantes quand

les fonctions test «volumes finis» sont utilisées (Russell & Celia, 2002). Ce phénomène est du à la forte discontinuité de ces fonctions test (saut de 0 à 1). Pour remédier à ce problème Healy & Russell (1993) ont proposé d'utiliser des fonctions test plus lisses. Ces fonctions sont données par (Figure 3.13):

$$w_i(z, t^{n+1}) = \begin{cases} 0 & \text{si } z < z_{i-1/2} - \bar{\Delta}z_{i-1} \\ \frac{\Delta z_i}{\Delta z_{i-1} + \Delta z_i} \left( 1 - \frac{z_{i-1/2} - z}{\bar{\Delta}z_{i-1}} \right) & \text{si } z_{i-1/2} - \bar{\Delta}z_{i-1} \leq z \leq z_{i-1/2} \\ \frac{\Delta z_i + (z - z_{i-1/2}) \Delta z_{i-1} / \bar{\Delta}z_i}{\Delta z_{i-1} + \Delta z_i} & \text{si } z_{i-1/2} \leq z \leq z_{i-1/2} + \bar{\Delta}z_i \\ 1 & \text{si } z_{i-1/2} + \bar{\Delta}z_i \leq z \leq z_{i+1/2} - \bar{\Delta}z_i \\ \frac{\Delta z_i + (z_{i+1/2} - z) \Delta z_{i+1} / \bar{\Delta}z_i}{\Delta z_i + \Delta z_{i+1}} & \text{si } z_{i+1/2} - \bar{\Delta}z_i \leq z \leq z_{i+1/2} + \bar{\Delta}z_{i+1} \\ 0 & \text{si } z > z_{i+1/2} + \bar{\Delta}z_{i+1} \end{cases} \quad (3.65)$$

$\bar{\Delta}z_i = \Delta z_i / N_s$ ,  $\Delta z_i$  étant la longueur de la maille limitée par les deux nœuds  $z_{i-1/2}$  et  $z_{i+1/2}$  et  $N_s$  le nombre des points d'intégration dans chaque maille.

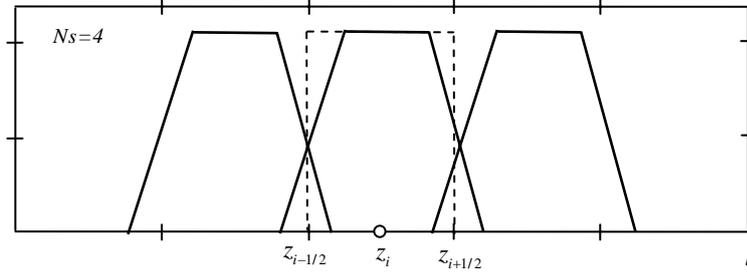


Figure 3.13: Les fonctions test utilisées par Healy & Russell (1993) pour réduire les oscillations non physiques

L'utilisation des fonctions test (3.65) avec la méthode FV-ELLAM permet de limiter les oscillations non physiques. Cependant avec ces fonctions la méthode FV-ELLAM perd la propriété de conservation de masse locale.

La méthode FE-ELLAM obtenue en utilisant des fonctions test linéaires par morceau permet de limiter les oscillations non physiques. Cette méthode garantit la conservation globale de la masse. Dans ces derniers travaux Russell & Celia (2002) ont trouvé que les fonctions test linéaires sont préférables car moins sensible aux oscillations.

*Utilisation de la matrice masse consistante*

Une autre source d'oscillations non physiques avec les ELLAM est l'utilisation de la matrice de masse consistante. En fait, la matrice consistante ne vérifie pas la propriété de M-matrice donnée par les conditions suivantes:

$$M - \text{matrice} = \begin{cases} m_{ii} > 0 & \forall i \\ m_{ij} > 0 & \forall i, j \quad i \neq j \\ \sum_i d_i m_{ij} \geq 0 & \forall j \quad \forall \text{ le vecteur } d \end{cases} \quad (3.66)$$

La troisième condition doit être au moins une fois une égalité stricte. Cette propriété est nécessaire pour garantir le respect du principe du maximum discret (dans un domaine sans termes puits/source, il ne peut y avoir de maximum ou de minimum local dans la solution).

La procédure de condensation de masse (mass lumping) est souvent utilisée pour contrôler les oscillations dues à cet effet. Cette procédure consiste à diagonaliser la matrice de masse sur chaque élément afin d'avoir un système globale avec une matrice consistante. Pour illustrer la procédure de condensation de masse, on considère la formulation variationnelle de la méthode ELLAM pour les fonctions test qui ne touchent pas la frontière. Cette équation est donnée par:

$$\int_{\Omega} C^{n+1} w_i^{n+1} dz + \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz dt = \int_{\Omega} C^n w_i^n dz \quad (3.67)$$

Pour cette équation la matrice de masse sur un élément ( $e$ ) est donnée par:

$$A^e = \begin{bmatrix} \int_e w_{i-1} w_{i-1} dz & \int_e w_i w_{i-1} dz \\ \int_e w_{i-1} w_i dz & \int_e w_i w_i dz \end{bmatrix} \quad (3.68)$$

L'élément ( $e$ ) étant compris entre les nœuds  $z_{i-1}$  et  $z_i$ . En utilisant les fonctions test des éléments finis (fonction chapeau) et en calculant analytiquement les intégrales, on trouve:

$$A = \rho \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{6} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \quad (3.69)$$

A l'aide de cette matrice, on peut écrire l'équation de transport discrétisée. Sur un noeud quelconque ( $i$ ), cette équation est donnée par:

$$\frac{1}{6} (c_{i-1}^{n+1} + 4c_i^{n+1} + c_{i+1}^{n+1}) + \rho (-c_{i-1}^{n+1} + 2c_i^{n+1} - c_{i+1}^{n+1}) = \int_{\Omega} C^n w_i^n dz \quad (3.70)$$

La procédure de condensation de masse consiste à diagonaliser la matrice ( $A$ ) afin d'avoir un système avec une matrice qui vérifie la propriété de M-matrice. La forme diagonalisée de cette matrice est donnée par:

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

On peut retrouver cette matrice en calculant numériquement les intégrales de l'équation (3.68) avec la méthode des rectangles. L'équation (3.70) devient:

$$c_i^{n+1} + \rho (-c_{i-1}^{n+1} + 2c_i^{n+1} - c_{i+1}^{n+1}) = \int_{\Omega} C^n w_i^n dz \quad (3.72)$$

En comparant les équations (3.70) et (3.72), on peut remarquer que dans la première (formulation standard ou consistante) une partie de la masse est répartie sur les nœuds voisins ( $i-1$  et  $i+1$ ), alors que dans la deuxième (formulation avec «mass lumping») la masse est condensée sur le nœud ( $i$ ).

---

### 3.4.2 La diffusion numérique avec les ELLAM

Les ELLAM génèrent de la diffusion numérique dans certains cas Cette diffusion est introduite par l'interpolation linéaire et par la procédure de condensation de la masse.

#### *Diffusion numérique introduite par les interpolations*

Il est connu que pour des grands pas de temps les ELLAM ne présentent pas de problèmes de diffusion numérique. Cependant, le cou-

plage des ELLAM avec d'autres processus (tel que la chimie non linéaire) impose des contraintes sur le pas de temps. Pour des petits pas de temps, les ELLAM souffrent généralement de la diffusion numérique (Younes, 2004; Russell, 2002; Younes *et al.*, 2006). En fait, après chaque pas de temps, cette méthode nécessite des interpolations linéaires sur les concentrations aux nœuds pour calculer les concentrations aux points d'intégration. Ainsi, l'utilisation d'un grand nombre de pas de temps engendre un grand nombre d'interpolations ce qui génère une diffusion numérique importante.

L'une des solutions possibles à ce problème est l'utilisation d'une interpolation d'ordre supérieur qui permet de limiter la diffusion numérique. En contrepartie, les méthodes d'interpolation d'ordre supérieur requièrent des poids négatifs, ce qui peut introduire des oscillations numériques au niveau des fronts de concentration (Cheng *et al.*, 1984; Younes *et al.*, 2006).

Une autre solution est de combiner les ELLAM avec un maillage mobile (Younes, 2004). Cette méthode consiste à coupler les ELLAM avec un maillage mobile qui se déplace avec l'écoulement. Elle sera développée en détails dans le chapitre suivant. La combinaison des ELLAM avec le maillage mobile permet d'avoir un schéma qui n'introduit pas de diffusion numérique même pour des petits pas de temps. L'inconvénient de ce schéma est qu'il est très difficile à gérer dans les problèmes multidimensionnels.

#### *Diffusion numérique introduite par la condensation de masse*

La procédure de condensation de masse permet de réduire les oscillations numériques en transformant la matrice du système globale en une M-matrice. Cependant, plusieurs auteurs montrent que cette procédure introduit une diffusion numérique importante avec les ELLAM (Russell, 2002; Russell & Binning, 2004; Younes *et al.*, 2006). En fait, avec les éléments finis, la diffusion introduite par la condensation de masse est négligeable car cette procédure est appliquée sur les deux intégrales de masse aux temps  $(n)$  et  $(n+1)$ . Par contre, avec les ELLAM, la condensation de masse est appliquée uniquement sur l'intégrale de masse au temps  $(n+1)$  car l'intégrale de masse au temps  $(n)$  est calculée numériquement. On peut montrer facilement qu'au contraire des éléments finis, la condensation de masse introduit une diffusion importante avec les ELLAM en considérant l'équation suivante:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = f(c) \quad (3.73)$$

La discrétisation de cette équation avec les éléments finis standards donne:

$$M \left( \frac{c^{n+1} - c^n}{\Delta t} \right) = f(c^{n+1}) \quad (3.74)$$

avec  $M$  la matrice de masse. La  $i^{\text{ème}}$  ligne de la matrice  $M$  est donnée par:

$$(Mc^{n+1})_i = \frac{\Delta x}{6\Delta t} (c_{i-1}^{n+1} + 4c_i^{n+1} + c_{i+1}^{n+1}) \quad (3.75)$$

Ce qui s'écrit sous la forme suivante:

$$(Mc^{n+1})_i = \frac{\Delta x}{\Delta t} \left( c_i^{n+1} + \frac{1}{6} (c_{i-1}^{n+1} - 2c_i^{n+1} + c_{i+1}^{n+1}) \right) \quad (3.76)$$

On peut alors décomposer  $M$  en deux parties, la première est la matrice identité (pour  $c_i^{n+1}$ ) et la deuxième est l'opérateur de diffusion (pour  $(c_{i-1}^{n+1} - 2c_i^{n+1} + c_{i+1}^{n+1})$ ), d'où l'équation:

$$M = I + D \quad (3.77)$$

avec  $I$  la matrice identité et  $D$  l'opérateur de diffusion. On peut conclure que  $M$  est un opérateur diffusif, et  $M^{-1}$  est un opérateur anti-diffusif.

Avec les éléments finis standards l'équation (3.74) devient:

$$Mc^{n+1} = Mc^n + \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.78)$$

A partir de cette équation, on peut calculer la concentration au temps  $(n+1)$ :

$$c^{n+1} = c^n + M^{-1} \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.79)$$

L'équation (3.79) fait apparaître l'opérateur antidiffusif  $M^{-1}$ . Dans le cas où  $M$  n'est pas une M-matrice, la solution peut présenter des oscillations numériques.

La procédure de condensation de masse consiste à remplacer  $M$  par  $I$ . Avec les éléments finis cette procédure est appliquée aux intégrales de masse aux temps  $(n)$  et  $(n+1)$ . Ainsi, l'équation (3.78) devient:

$$Ic^{n+1} = Ic^n + \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.80)$$

La concentration au temps  $(n+1)$  sera donc:

$$c^{n+1} = c^n + \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.81)$$

L'absence de l'opérateur antidiffusif ( $M^{-1}$ ) dans cette équation, se manifeste par une solution stable sans oscillations numériques. De même l'absence de l'opérateur de diffusion ( $M$ ), montre que la condensation de masse n'introduit pas de diffusion numérique avec les éléments finis.

Au contraire des éléments finis, la procédure de condensation de masse avec les ELLAM est appliquée uniquement sur l'intégrale de masse au temps  $(n+1)$  car l'intégrale de masse au temps  $(n)$  est calculée numériquement. Ainsi l'équation (3.80) devient:

$$Ic^{n+1} = Mc^n + \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.82)$$

La concentration au temps  $(n+1)$  sera:

$$c^{n+1} = Mc^n + \Delta t \cdot f(c^{n+1}) \quad (3.83)$$

Dans cette dernière équation, on remarque que l'opérateur de diffusion ( $M$ ) est appliquée sur la concentration au pas de temps  $(n)$ . La procédure de condensation de masse introduit donc de la diffusion numérique avec les ELLAM.

Il existe dans la littérature deux approches qui permettent de s'affranchir la diffusion numérique due à la condensation de masse.

La première solution est de combiner les ELLAM avec un maillage mobile (Younes, 2004). Avec ce schéma, les intégrales de masse aux temps  $(n)$  et  $(n+1)$  sont calculées analytiquement (voir les détails dans chapitre IV). Ainsi, la procédure de condensation de masse peut être appliquée sur ces deux intégrales, et par conséquent la diffusion numérique introduite par cette procédure devient négligeable.

La deuxième solution est la procédure de condensation de masse sélective (slumping) proposée par Russell & Binning (2004). L'idée principale de cette méthode est de rajouter une dispersion numérique minimale pour que la solution soit monotone. Elle consiste à définir un paramètre de condensation de masse par éléments ( $\theta_e$ , avec  $e$  le numéro de l'élément). Sur chaque élément,  $\theta_e$  est calculé pour que la

solution finale soit monotone. La condensation de masse sélective permet de minimiser la diffusion numérique, mais présente certains inconvénients. Cette procédure ne permet pas de traiter les problèmes multidimensionnels et ne permet pas de coupler la chimie avec le transport.

---

### 3.5 Conclusion

La méthode ELLAM est l'une des méthodes les plus efficaces pour la résolution des problèmes de transport à advection dominante. Cette méthode permet de résoudre l'équation de transport en associant un schéma Lagrangien pour l'advection à un schéma Eulérien pour la dispersion. Elle permet la résolution de l'équation de transport sans aucune contrainte sur le pas de temps. En plus, au contraire des méthodes Eulérienne Lagrangienne, la méthode ELLAM conserve la masse et permet de traiter correctement les conditions aux limites. Néanmoins, la méthode ELLAM souffre aussi de certains problèmes tels que les oscillations non physiques et la diffusion numérique. Une solution possible à ces problèmes est de combiner les ELLAM avec un maillage mobile.

Dans le reste de ce travail, nous allons dans un premier temps utiliser le schéma ELLAM avec maillage mobile pour la modélisation du transport réactif en milieu poreux saturé et dans un second temps nous allons développer un nouveau schéma ELLAM (sur un maillage fixe) qui permet de remédier aux problèmes numériques des ELLAM standards.

## Chapitre 4

# La méthode ELLAM pour la modélisation de transport réactif en milieu poreux saturé

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>
<b>4.2</b>	<b>Le schéma ELLAM avec maillage mobile pour la modélisation du transport réactif</b>
4.2.1	Les équations de transport avec biodégradation
4.2.2	Le schéma DSA_ELLAM avec maillage mobile
	<i>La formulation variationnelle</i>
	<i>Le maillage mobile</i>
	<i>Tracking</i>
	<i>Définition des fonctions test</i>
	<i>Evaluation des intégrales</i>
	<i>Le système final</i>
	<i>Linéarisation du système final</i>
	<i>Algorithme DSA_ELLAM</i>
4.2.3	Couplage ELLAM avec SNIA (SNIA_ELLAM)
4.2.4	Etude comparative
<b>4.3</b>	<b>Le nouveau schéma ELLAM avec maillage fixe</b>
4.3.1	Le cas du transport avec sorption à l'équilibre
4.3.2	La formulation variationnelle
4.3.3	Calcul des intégrales de la formulation variationnelle
	<i>Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n+1)</i>
	<i>Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)</i>
4.3.4	Linéarisation
4.3.5	Le tracking
4.3.6	Efficacité de schéma New_ELLAM

---

### 4.1 Introduction

Les résultats très prometteurs des ELLAM pour la modélisation du transport linéaire ont motivé plusieurs auteurs à l'utiliser pour traiter le problème de transport réactif. Ainsi, depuis peu de temps, plusieurs travaux sont apparus sur le couplage des ELLAM avec certains processus chimiques non linéaires tels que la biodégradation, la sorption à l'équilibre et la sorption cinétique. Celia & Zisman (1990) ont utilisé les ELLAM pour la modélisation du transport réactif avec un seul composant. Wang *et al.*, (1995) et Vag *et al.*, (1996) ont traité le problème de transport réactif multicomposants (biodégradation avec

deux espèces) en combinant la méthode ELLAM avec l'approche de substitution direct (DSA). Le même problème a été étudié par Bell & Binning (2004) mais en combinant les ELLAM avec l'approche séquentielle non itérative (SNIA) et avec l'approche de séparation d'opérateurs de type Strang. Farthing *et al.*, (2006<sup>a</sup>) ont développé une nouvelle formulation en couplant les ELLAM avec DSA pour traiter le problème de sorption non linéaire à l'équilibre thermodynamique. Cette formulation a été prolongée par Farthing *et al.*, (2006<sup>b</sup>) pour traiter le problème de transport avec sorption cinétique.

Or, comme nous venons de la voir dans le chapitre précédent, les ELLAM peuvent souffrir d'oscillations non physiques et de diffusion numérique. Ces deux problèmes peuvent limiter l'utilisation de la méthode ELLAM pour le transport réactif pour les raisons suivantes:

*i*) Les oscillations non physiques peuvent donner des concentrations négatives qui risquent dans certains cas de générer des valeurs infinies et d'empêcher la convergence de la méthode (surtout lorsque les fonctions non linéaires de chimie présentent des puissances inférieures à 1).

*ii*) La non linéarité des processus chimiques impose dans certains cas des petits pas de temps ce qui amplifie la diffusion numérique introduite par les interpolations.

Pour pallier à ces problèmes, Younes (2004) a proposé un nouveau schéma qui consiste à appliquer les ELLAM sur un maillage mobile. Le maillage mobile se déplace avec le fluide ce qui permet d'éviter les problèmes d'interpolation. Ce schéma donne des résultats sans oscillations ni diffusion numérique (Younes, 2004).

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons combiner ce schéma avec l'approche de substitution (DSA) et l'approche séquentielle non itérative (SNIA) pour la résolution des problèmes de transport avec: dégradation cinétique linéaire, biodégradation, sorption cinétique (transfert de masse entre deux phases), sorption linéaire et non linéaire à l'équilibre thermodynamique. La performance du schéma ELLAM sur maillage mobile est évaluée en comparant les résultats obtenus avec SNIA\_ELLAM et DSA\_ELLAM à ceux obtenus avec DSA\_EF et SNIA\_EF (EF: éléments finis).

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous développons un nouveau schéma (New\_ELLAM) sur un maillage fixe. Ce schéma permet de s'affranchir des problèmes numériques de la méthode ELLAM standard et il est plus facile à généraliser aux problèmes multidimensionnels. L'idée principale de New\_ELLAM est d'éviter la diffusion numérique introduite par les interpolations et par la procédure de condensation de masse en gardant les mêmes caractéristiques pour

tous les pas de temps et en interpolant uniquement les concentrations dues à la dispersion.

Pour montrer l'efficacité de ce nouveau schéma, il est comparé au schéma de condensation de masse sélective (proposé par Russell & Binning, 2004) pour le transport linéaire et avec le schéma ELLAM standard en cas de transport non linéaire (sorption non linéaire à l'équilibre thermodynamique).

## 4.2 Le schéma ELLAM avec maillage mobile pour la modélisation du transport réactif

Dans cette partie, les schéma DSA\_ELLAM et SNIA\_ELLAM sont développés en combinant les ELLAM sur maillage mobile avec les approches DSA et SNIA. Ces deux schémas sont ensuite utilisés pour la simulation du transport réactif avec des réactions chimiques cinétiques homogènes et hétérogènes et réactions à l'équilibre thermodynamique. Pour présenter les deux schéma SNIA\_ELLAM et DSA\_ELLAM sur maillage mobile nous allons utiliser le cas du transport avec biodégradation.

### 4.2.1 Les équations de transport avec biodégradation

Le cas du transport avec biodégradation est utilisé pour tester les schémas DSA\_ELLAM et SNIA\_ELLAM sur maillage mobile dans le cas du transport réactif multicomposant avec des réactions cinétiques homogène. Ce problème est donné par (Celia *et al.*, 1989), il représente le transport de l'oxygène et d'un substrat organique en présence d'une population bactérienne constante. Les équations de transport sont données par:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial(uC_1)}{\partial z} - \frac{\partial^2(DC_1)}{\partial z^2} + K_1(C_1, C_B)C_1 &= f_1(C_2, C_B) \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + u \frac{\partial(uC_2)}{\partial z} - \frac{\partial^2(DC_2)}{\partial z^2} + K_2(C_2, C_B)C_2 &= f_2(C_1, C_B) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Avec  $C_1$  (resp.  $C_2$ ) la concentration de l'oxygène (resp. le substrat),  $u$  la vitesse de Darcy,  $D$  le coefficient de dispersion. Les coefficients de biodégradation ( $K_1$  et  $K_2$ ) et les termes sources ( $f_1$  et  $f_2$ ) sont donnés par:

$$K_1(C_1, C_B) = \left( \frac{\mu_1 C_B}{K_h^1 + C_1} \right) \delta_1 \quad f_1(C_2, C_B) = -\kappa_{12} \left( \frac{\mu_2 C_B}{K_h^2 + C_2} \right) C_2 \delta_2$$

$$K_2(C_2, C_B) = \left( \frac{\mu_2 C_B}{K_h^2 + C_2} \right) \delta_2 \quad f_2(C_1, C_B) = -\kappa_{21} \left( \frac{\mu_1 C_B}{K_h^1 + C_1} \right) C_1 \delta_1$$

Avec  $C_\alpha$  la concentration de l'espèce  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ),  $\mu_\alpha$  le taux maximum d'utilisation de l'espèce  $\alpha$ ,  $K_h^\alpha$  la constante de demi saturation de l'espèce  $\alpha$ .  $\kappa_{\alpha\beta}$  est le rapport entre les espèces  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\delta_\alpha$  égale un quand l'espèce  $\alpha$  est limitée et zéro dans les autres cas.  $C_B$  la concentration de la population bactérienne supposé constante (Vag *et al.*, 1996).

L'équation (4.1) est appliquée sur un domaine spatial  $\Omega = [0, l]$  et sur un intervalle de temps  $[0, T]$ . Sur la frontière amont du domaine spatial on impose des concentrations constantes (condition de Dirichlet) et sur la frontière aval on impose un flux dispersif nul (condition de Neumann homogène).

Le domaine spatial est discrétisé en  $nm$  éléments  $\Omega_i^0 = [z_{i-1/2}^0, z_{i+1/2}^0]$  de longueur  $\Delta z_i^0$  et de centre  $z_i^0$ . L'extrémité  $z_{i+1/2}^0$  est défini par:

$$z_{i+1/2}^0 = \begin{cases} z_{1/2}^0 = 0 \\ \frac{z_i^0 + z_{i+1}^0}{2} \\ z_{nm+1/2}^0 = l \end{cases} \quad (4.2)$$

L'intervalle de temps est discrétisé en plusieurs pas non nécessairement égaux:  $\Delta t^{n+1} = t^{n+1} - t^n$ .

#### 4.2.2 Le schéma DSA\_ELLAM avec maillage mobile

Cette partie est consacrée au développement du schéma DSA\_ELLAM. Ce schéma consiste à substituer les équations de la chimie dans les équations de transport et résoudre le système résultant par les ELLAM. Pour simplifier la présentation, on regroupe les équations de transport de l'oxygène et du substrat organique dans une seule équation:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} + u \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial z^2} + K_\alpha(C_\alpha, C_B) C_\alpha = f_\alpha(C_\beta, C_B) \quad (4.3)$$

La formulation variationnelle

Soit  $w_\alpha(z, t)$  la fonction test associée à l'espèce  $C_\alpha$ . Avec cette fonction test, la formulation variationnelle de l'équation (4.3) devient:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} w_\alpha + u \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} w_\alpha - D \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial z^2} w_\alpha + K_\alpha(C_\alpha, C_B) C_\alpha w_\alpha \right] dz dt = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} f_\alpha(C_\beta, C_B) w_\alpha dz dt \quad (4.4)$$

Les dérivées de la formulation variationnelle sont évaluées de la même façon que le cas du transport linéaire (chapitre III). On obtient donc l'équation suivante:

$$\begin{aligned} & \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial (C_\alpha w_\alpha)}{\partial t} dz dt + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( u C_\alpha - D \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} \right) w_\alpha \right) dz dt \\ & + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} \frac{\partial w_\alpha}{\partial z} dz dt - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left( \frac{\partial w_\alpha}{\partial t} + u \frac{\partial w_\alpha}{\partial z} - K_\alpha w_\alpha \right) C_\alpha dz dt \\ & = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} f_\alpha(C_\beta, C_B) w_\alpha dz dt \end{aligned} \quad (4.5)$$

Les fonctions test vérifient l'équation adjointe:

$$\frac{\partial w_\alpha}{\partial t} + u \frac{\partial w_\alpha}{\partial z} - K_\alpha w_\alpha = 0 \quad (4.6)$$

Cette équation montre que sur une caractéristique, la fonction  $w_\alpha$  varie avec le temps suivant une loi exponentielle.

Avec ce choix, la formulation variationnelle devient:

$$\begin{aligned} & \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial (C_\alpha w_\alpha)}{\partial t} dz dt + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( u C_\alpha - D \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} \right) w_\alpha \right) dz dt \\ & + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} \frac{\partial w_\alpha}{\partial z} dz dt = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} f_\alpha(C_\beta, C_B) w_\alpha dz dt \end{aligned} \quad (4.7)$$

Pour simplifier la présentation, on va utiliser les notations suivantes:

$$\begin{aligned}
 C_\alpha &= C \\
 w_\alpha &= w \\
 f_\alpha &= f \\
 C_\beta &= S
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Avec cette notation, l'équation (4.7) devient:

$$\begin{aligned}
 \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial(Cw)}{\partial t} dzdt + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w \right) dzdt \\
 + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial z} dzdt = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} f(S, C_B) w dzdt
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

#### Le maillage mobile

Les intégrales de l'équation (4.9) sont calculées sur un maillage mobile. Les éléments de ce maillage se déplacent avec le fluide.

La discrétisation spatiale initiale est formée par  $nm$  éléments  $\Omega_i^0$  de centre  $z_i^0$ . La vitesse, les coefficients de biodégradation et les termes sources sont supposés constants sur chaque élément du maillage fixe.

On suppose que les éléments  $\Omega_i$  sont dépendent du pas de temps avec  $\Omega_i = \Omega_i(t^{n+1})$ . Pour définir  $\Omega_i(t^{n+1})$  à chaque pas de temps, on calcul  $\bar{z}_{i\pm 1/2}(t^{n+1})$  la position à  $t = t^{n+1}$  du point obtenu par le forward tracking de  $z_{i\pm 1/2}^*(t^{n+1})$  à  $t = t^n$  (Figure 4.1). Pour le premier pas de temps on choisit  $z_{i\pm 1/2}^*(t^1) = z_{i\pm 1/2}^0$ .

Pour éviter les interpolations, le pieds de chaque caractéristique entre  $t^n$  et  $t^{n+1}$  correspond à la tête d'une caractéristique entre  $t^{n-1}$  et  $t^n$ :

$$z_{i\pm 1/2}^*(\Delta t^{n+1}) = \bar{z}_{i\pm 1/2}(\Delta t^n) \tag{4.10}$$

#### La frontière amont

Pour prendre en compte la masse entrante dans le domaine entre  $t^n$  et  $t^{n+1}$ , on rajoute  $p(\Delta t^{n+1})$  intervalles sur la frontière amont ( $z_j^* = 0$ ) avec différentes valeurs de temps initial ( $t^n < t_j^* < t^{n+1}$ ) et on suppose que  $\bar{z}_j$  est le forward-tracking de  $t_j^*$  à  $t = t^{n+1}$  (Figure 4.1). Le nombre des éléments sur le maillage mobile n'est pas constant, car pour chaque pas de temps  $\Delta t^{n+1}$  on rajoute  $p(\Delta t^{n+1})$  nouveaux intervalles. Le

nombre des éléments sur le maillage mobile doit être mis à jour après chaque pas de temps. Ainsi, l'équation (4.10) est remplacée par:

$$z_{i+p(\Delta t^{n+1})\pm 1/2}^* (\Delta t^{n+1}) = \bar{z}_{i\pm 1/2} (\Delta t^n) \quad (4.11)$$

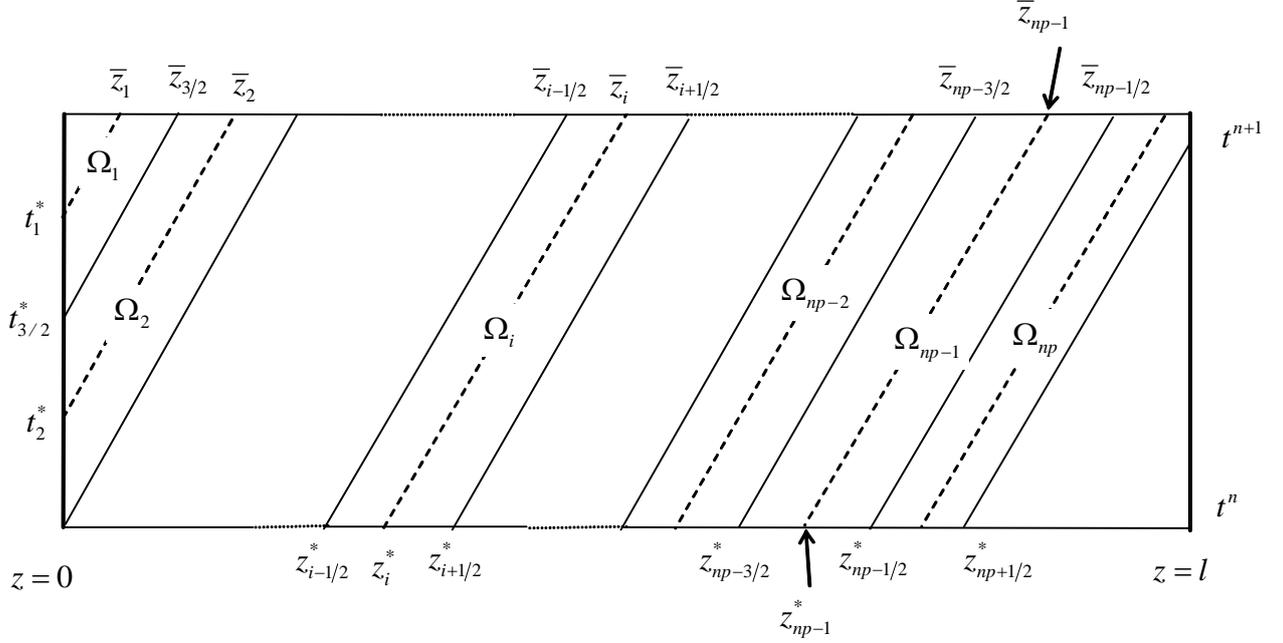


Figure 4.1: La maillage mobile

La frontière avale

Durant le pas de temps  $\Delta t^{n+1}$ , et en faisant le forward-tracking de  $t^n$  à  $t^{n+1}$ , plusieurs éléments peuvent atteindre la frontière avale du domaine. Soit  $r(\Delta t^{n+1})$  le nombre des intervalles  $\Omega_i$  qui atteignent la sortie du domaine, le nombre des éléments sur le maillage mobile à  $t = t^{n+1}$  est donné par:

$$\begin{aligned} np(t^{n+1}) &= np(t^n) + p(\Delta t^{n+1}) - r(\Delta t^{n+1}) \quad n \geq 1 \\ np(t^0) &= nm \end{aligned} \quad (4.12)$$

*Tracking*

Le calcul du maillage mobile au pas de temps  $(n+1)$  nécessite le forward tracking des nœuds du maillage au pas de temps  $(n)$ . Le forward tracking se fait en utilisant les caractéristiques. Soit  $z(t) = Z(t; \tilde{z}, \tilde{t})$  la caractéristique qui passe par le point  $(\tilde{z}, \tilde{t})$ , avec  $\tilde{t} \in [t^n, t^{n+1}]$ . Cette caractéristique est donnée par le système suivant:

$$\begin{cases} \frac{dz}{dt} = u(z, t) \\ z(\tilde{t}) = \tilde{z} \end{cases} \quad (4.13)$$

Pour avoir une notification valable pour le forward et le backward-tracking on définit:

$$\begin{aligned} z^* &= Z(t^n; z, t^{n+1}) \\ \bar{z} &= Z(t^{n+1}; z, t^n) \end{aligned} \quad (4.14)$$

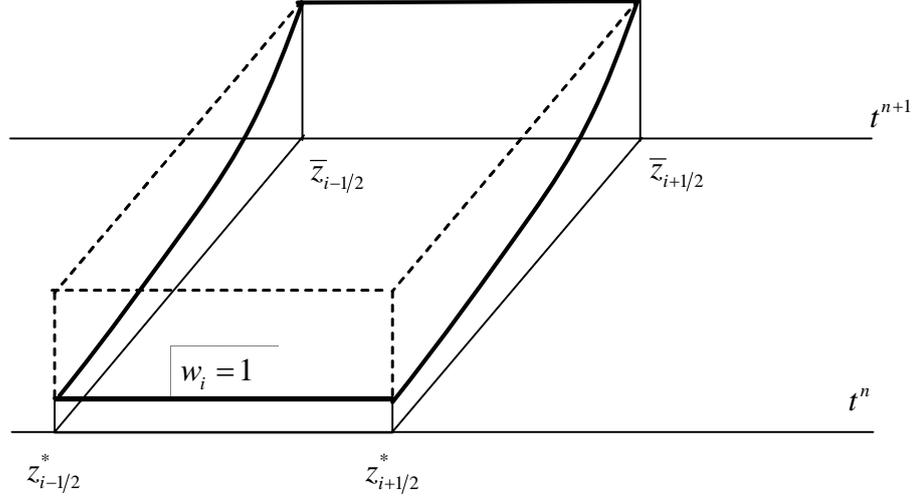
Ainsi  $(z^*, t^n)$  est obtenu par le backward-tracking du  $(z, t^{n+1})$  et  $(\bar{z}, t^{n+1})$  est obtenu par le forward-tracking de  $(z, t^n)$ .

*Définition des fonctions test*

Soit  $z_{i\pm 1/2}(t)$  la caractéristique qui relie les points  $z_{i\pm 1/2}^*(\Delta t^{n+1})$  et  $\bar{z}_{i\pm 1/2}(\Delta t^{n+1})$ . On choisit la fonction test  $w_i(z, t)$  qui vérifie l'équation (4.6) avec  $w_i(z, t^n)$  égale à 1 pour  $z \in [z_{i-1/2}^*(\Delta t^{n+1}), z_{i+1/2}^*(\Delta t^{n+1})]$ . Ainsi le long d'une caractéristique la fonction test  $w_\alpha$  vérifie la loi exponentielle suivante:

$$w_i(z, t) = \mathbf{exp} \left( \int_{t^n}^t K_\alpha(z, \theta) d\theta \right) \quad (4.15)$$

La fonction  $w_i(z, t)$  est représentée graphiquement sur la figure 4.2


 Figure 4.2: La fonctions test  $w_i(z, t)$ 

#### Evaluation des intégrales

Afin de faciliter la présentation, on remplace  $z_{i+1/2}^*(\Delta t^{n+1})$  et  $\bar{z}_{i+1/2}(\Delta t^{n+1})$  par  $z_{i+1/2}^*$  et  $\bar{z}_{i+1/2}$  respectivement. Et on note aussi  $t_{i+1/2}^*$  (resp.  $\bar{t}_{i+1/2}$ ) le temps pour lequel la caractéristique  $z_{i+1/2}(t)$  atteint la frontière amont  $z=0$  (resp. aval  $z=l$ ) du domaine. Pour les caractéristiques qui ne touchent pas les frontières  $t_{i+1/2}^* = t^n$  et  $\bar{t}_{i+1/2} = t^{n+1}$ .

#### Evaluation du terme de stockage

Le terme de stockage dans l'équation (4.9) est donné par la première intégrale de cette équation. En utilisant la procédure de condensation de masse cette intégrale devient:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial(Cw_i)}{\partial t} dz dt = \int_{\bar{z}_{i-1/2}}^{\bar{z}_{i+1/2}} C^{n+1} w_i^{n+1} dz - \int_{z_{i-1/2}^*}^{z_{i+1/2}^*} C^n w_i^n dz \approx \Delta \bar{z}_i C_i^{n+1} w_i(\bar{z}_i, t^{n+1}) - \Delta z_i^* C_i^n \quad (4.16)$$

Avec  $\Delta \bar{z}_i = \bar{z}_{i+1/2} - \bar{z}_{i-1/2}$  et  $\Delta z_i^* = z_{i+1/2}^* - z_{i-1/2}^*$ .

#### Evaluation du terme de dispersion

Les coefficients de biodégradation sont non constants. Par conséquent,  $w_i(\bar{z}_{i-1/2}, t^{n+1})$ ,  $w_i(\bar{z}_i, t^{n+1})$ ,  $w_i(\bar{z}_{i+1/2}, t^{n+1})$  ne sont pas nécessairement égaux.

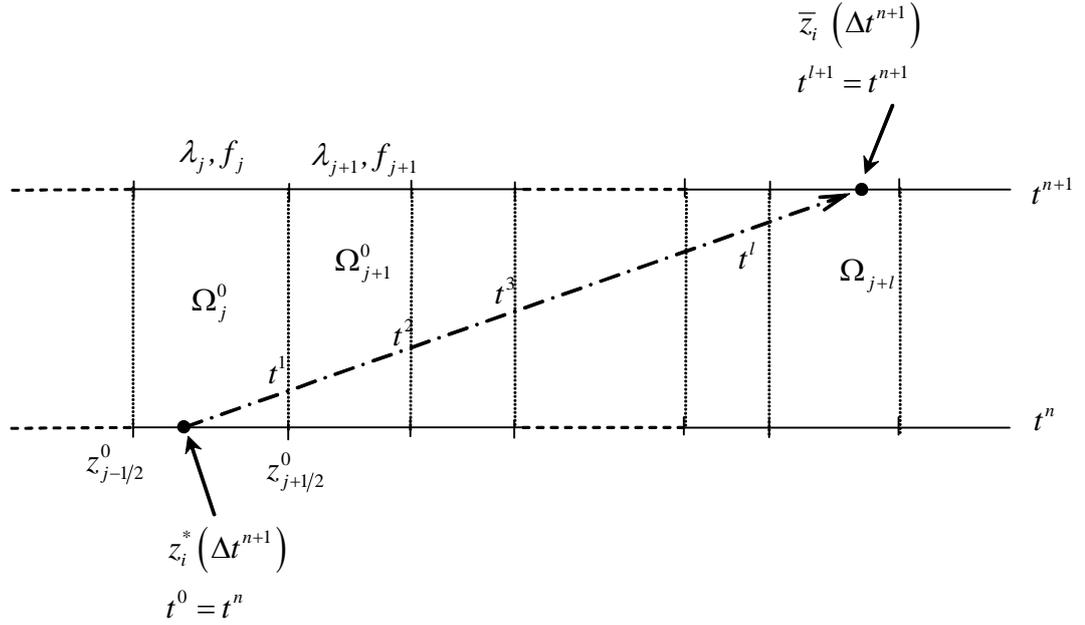
Le terme de dispersion dans l'équation (4.9) est calculé par la méthode d'Euler-backward avec un seul point:

$$\begin{aligned}
 & \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} dz dt \approx \\
 & \left( t^{n+1} - t_{i-1/2}^* \right) \frac{D^{n+1}}{2} \left( \frac{C_i^{n+1} - C_{i-1}^{n+1}}{\bar{z}_i - \bar{z}_{i-1}} \right) \left[ w_i \left( \bar{z}_{i-1/2}, t^{n+1} \right) + w_i \left( \bar{z}_{i+1/2}, t^{n+1} \right) \right] - \\
 & \left( t^{n+1} - t_{i+1/2}^* \right) \frac{D^{n+1}}{2} \left( \frac{C_{i+1}^{n+1} - C_i^{n+1}}{\bar{z}_{i+1} - \bar{z}_i} \right) \left[ w_i \left( \bar{z}_{i-1/2}, t^{n+1} \right) + w_i \left( \bar{z}_{i+1/2}, t^{n+1} \right) \right]
 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Evaluation du terme source:

Pour développer ce terme, on suppose que le centre de l'élément  $\Omega_i(\Delta t^{n+1})$  est obtenu par le forward-tracking du point  $z_i^*(\Delta t^{n+1})$  de sa position initiale à  $t = t^n$  jusqu'à la position finale  $\bar{z}_i(\Delta t^{n+1})$  à  $t = t^{n+1}$ . Et on suppose aussi que  $z_i^*(\Delta t^{n+1}) \in \Omega_j^0$  et  $\bar{z}_i(\Delta t^{n+1}) \in \Omega_{j+l}^0$ . En faisant le forward-tracking de  $t^n$  à  $t^{n+1}$ , on stocke les temps où la caractéristique coupe les frontières des éléments du maillage fixe (Figure 4.3). Ainsi le terme de source sera évalué pour chaque élément  $\Omega_i(\Delta t^{n+1})$ , en utilisant la pondération suivante (voir figure 4.3 pour les notations):

$$\begin{aligned}
 & \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} f(S, C_B) w_i dz dt \approx \\
 & \frac{(t_i - t_i^*)(\bar{z}_{i+1/2} - \bar{z}_{i-1/2})}{\sum_{k=0}^l \Delta z_{j+k}^0} \sum_{k=0}^l \left[ f(z_{j+k}, t^{k+1/2}) w_i(z_{j+k}, t^{k+1/2}) \Delta z_{j+k}^0 \right]
 \end{aligned} \quad (4.18)$$


 Figure 4.3: Pondérations pour le calcul du terme puits/source entre  $t^n$  et  $t^{n+1}$ .

Evaluation du terme des conditions aux limites

L'intégrale des flux entrant et sortant par les frontières amont et aval est développée de la façon suivante:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \right) dz dt = \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=l} dt - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{z=0} dt \quad (4.19)$$

*Le système final*

Pour écrire le système final résultant, il faut distinguer entre les éléments à l'intérieur du domaine, les éléments qui viennent de la frontière amont et les éléments qui touchent la frontière avale.

Evaluation des intégrales pour les éléments à l'intérieur du domaine

Pour les éléments  $\Omega_i = \Omega_i(\Delta t^{n+1})$  avec  $p(\Delta t^{n+1}) < i < np(\Delta t^{n+1})$ , les intégrales de bord sont nulles. Dans ce cas, l'équation finale associée à un élément ( $i$ ) est donnée par:

$$\alpha_i C_{i-1}^{n+1} + (\bar{R}_i^{n+1} - \alpha_i - \beta_1) C_i^{n+1} + \beta_1 C_{i+1}^{n+1} = \bar{f}_i^{n+1} + \bar{R}_i^n C_i^n \quad (4.20)$$

Avec

$$\begin{aligned}
 \bar{R}_i^{n+1} &= \Delta \bar{z}_i w_i(\bar{z}_i, t^{n+1}) \\
 \bar{R}_i^n &= \Delta z_i^* \\
 \alpha_1 &= -\frac{D^{n+1}}{2} \frac{t^{n+1} - t_{i-1/2}^*}{\bar{z}_i - \bar{z}_{i-1}} \left[ w_i(\bar{z}_{i-1/2}, t^{n+1}) + w_i(\bar{z}_{i+1/2}, t^{n+1}) \right] \\
 \beta_1 &= -\frac{D^{n+1}}{2} \frac{t^{n+1} - t_{i+1/2}^*}{\bar{z}_{i+1} - \bar{z}_i} \left[ w_i(\bar{z}_{i-1/2}, t^{n+1}) + w_i(\bar{z}_{i+1/2}, t^{n+1}) \right] \\
 \bar{f}_i^{n+1} &= \frac{(t_i - t_i^*)(\bar{z}_{i+1/2} - \bar{z}_{i-1/2})}{\sum_{k=0}^l \Delta z_{j+k}^0} \sum_{k=0}^l \left[ f(z_{j+k}, t^{k+1/2}) w_i(z_{j+k}, t^{k+1/2}) \Delta z_{j+k}^0 \right]
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Evaluation des intégrales pour les éléments originaires de la frontière amont

Pour les éléments  $\Omega_i = \Omega_i(\Delta t^{n+1})$  avec  $i < np(\Delta t^{n+1})$ , l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) devient nulle alors que l'intégrale de masse entrante devient non nulle. Cette intégrale est donnée:

$$q_{in} = \int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} dt \tag{4.22}$$

Le calcul de l'intégrale (4.22) dépend du type de la condition imposée sur la frontière amont.

Dans ce cas test nous avons une condition de type Dirichlet avec une concentration imposée ( $C(0, t) = g_1(t)$ ), l'intégrale (4.22) est décomposée en deux parties:

$$q_{in} = \int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} uC \Big|_{z=0} dt - \int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} dt \tag{4.23}$$

La première intégrale de (4.23) représente la masse entrante par advection. En supposant que la fonction  $g_1(t)$  constante sur  $[t_{i+1/2}^*, t_{i-1/2}^*]$  on peut écrire  $g_1(t) = g_1(t_i^*)$ . Ainsi cette intégrale devient:

$$\int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} uC \Big|_{z=0} dt = g_1(t_i^*) \int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} u \Big|_{z=0} dt \tag{4.24}$$

La deuxième intégrale de (4.23) représente la masse entrante par le flux dispersif, elle est calculée par la méthode d'Euler-backward avec un seul point:

$$\int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} D \frac{\partial C}{\partial z} w_i \Big|_{z=0} dt = D (t_{i-1/2}^* - t_{i+1/2}^*) \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=\bar{z}_i}^{n+1} =$$

$$(t_{i-1/2}^* - t_{i+1/2}^*) \left[ \frac{D_{\bar{z}_{i-1/2}}^{n+1}}{2} \left( \frac{C_i^{n+1} - C_{i-1}^{n+1}}{\bar{z}_i - \bar{z}_{i-1}} \right) + \frac{D_{\bar{z}_{i+1/2}}^{n+1}}{2} \left( \frac{C_{i+1}^{n+1} - C_i^{n+1}}{\bar{z}_{i+1} - \bar{z}_i} \right) \right] \quad (4.25)$$

Ainsi, l'équation finale est donnée par:

$$(\alpha_0 + \alpha_1) C_{i-1}^{n+1} + (\bar{R}_i^{n+1} - \alpha_0 - \alpha_1 - \beta_0 - \beta_1) C_i^{n+1} + (\beta_0 + \beta_1) C_{i+1}^{n+1} =$$

$$\bar{f}_i^{n+1} + g_1(t_i^*) \int_{t_{i+1/2}^*}^{t_{i-1/2}^*} u \Big|_{z=0} dt \quad (4.26)$$

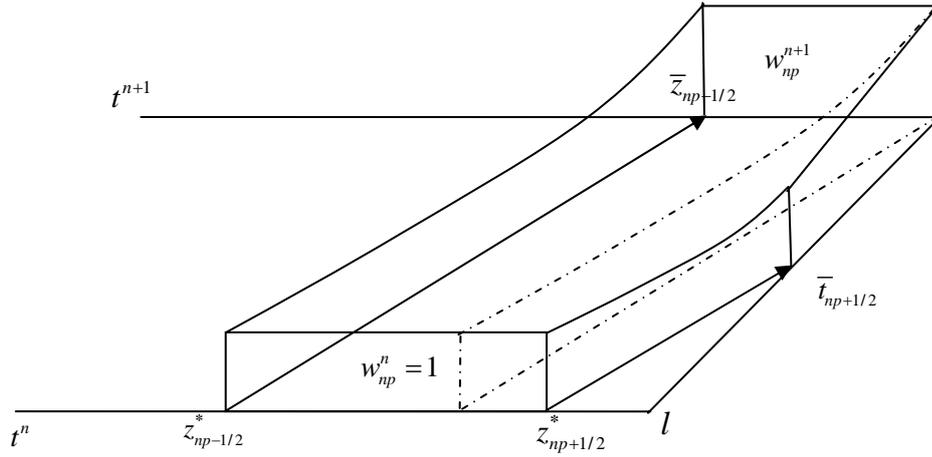
Avec

$$\alpha_0 = - \frac{t_{i-1/2}^* - t_{i+1/2}^*}{\bar{z}_i - \bar{z}_{i-1}} \frac{D_{\bar{z}_{i-1/2}}^{n+1}}{2}$$

$$\beta_0 = \frac{t_{i-1/2}^* - t_{i+1/2}^*}{\bar{z}_{i+1} - \bar{z}_i} \frac{D_{\bar{z}_{i+1/2}}^{n+1}}{2} \quad (4.27)$$

Evaluation des intégrales pour le dernier élément

Pour le dernier élément  $\Omega_{np} = \Omega_{np} (\Delta t^{n+1})$ , le calcul de l'intégrale de masse aux pas de temps  $(n)$  et  $(n+1)$  ne change pas. Définissons la fonction test associée au dernier élément ( $w_{np}$ ). Cette fonction est représentée graphiquement sur la figure 4.4.


 Figure 4.4: La fonction test  $w_{np}$ 

Au pas de temps ( $n$ ), la fonction  $w_{np}$  est égale à 1 sur l'intervalle  $[z_{np-1/2}, z_{np+1/2}]$  et nulle ailleurs. Le long des caractéristiques cette fonction vérifie une loi exponentielle. Pour  $z=l$ , la fonction  $w_{np}$  est nulle sur l'intervalle de temps  $[0, \bar{t}_{np+1/2}^-]$ .

En imposant un flux dispersif nul à la sortie du domaine  $D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=l} = 0$ , le terme de dispersion devient:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w_{np}}{\partial z} dz = D_{\bar{z}_{np-1/2}}^{n+1} (t^{n+1} - t_{np-1/2}^*) \left( \frac{C_{np}^{n+1} - C_{np-1}^{n+1}}{\bar{z}_{np} - \bar{z}_{np-1}} \right) w_{np}(\bar{z}_{np-1/2}, t^{n+1}) \quad (4.28)$$

La masse sortante est donnée par:

$$q_{out} = \int_{\bar{t}_{np+1/2}^-}^{t^{n+1}} u C w_{np} \Big|_{z=l} dt \quad (4.29)$$

Cette intégrale est calculée en utilisant la méthode d'Euler-backward avec un seul point:

$$q_{out} = \int_{\bar{t}_{np+1/2}^-}^{t^{n+1}} u C w_{np} \Big|_{z=l} dt = w_{np}(l, \bar{t}_{np+1/2}^-) u \Big|_{z=l} C_{np}^{n+1} \quad (4.30)$$

L'équation finale associée à cet élément devient donc:

$$\left(\bar{R}_{np}^{n+1} - \alpha_1 + \alpha_4\right)C_{np}^{n+1} + \alpha_1 C_{np}^{n+1} = \bar{f}_{np}^{n+1} - \bar{R}_{np}^n C_{np}^n \quad (4.31)$$

Avec

$$\begin{aligned} \bar{R}_{np}^n &= \Delta z_{np}^* = z_{np+1/2}^* - z_{np-1/2}^* \\ \bar{R}_{np}^{n+1} &= \left(\bar{z}_{np+1/2} - \bar{z}_{np-1/2}\right) W_{np} \left(\bar{z}_{np}, t^{n+1}\right) \\ \alpha_1 &= -D_{\bar{z}_{np-1/2}}^{n+1} \left(\frac{t^{n+1} - t_{np-1/2}^*}{\bar{z}_{np} - \bar{z}_{np-1}}\right) W_{np} \left(\bar{z}_{np-1/2}, t^{n+1}\right) \\ \alpha_4 &= \left(t^{n+1} - \bar{t}_{np+1/2}\right) W_{np} \left(l, \bar{t}_{np+1/2}\right) u|_{z=l} \end{aligned} \quad (4.32)$$

#### Linéarisation du système final

Les coefficients et le terme de second membre du système final sont des fonctions non linéaires de la concentration. Dans ce travail, la méthode de Piccard est utilisée pour la linéarisation du système. La relation entre deux itérations successives est donnée par le système suivant:

$$\begin{cases} \alpha_1^k C_{i-1}^{n+1,k+1} + \left(\bar{R}_i^{n+1} - \alpha_1^k - \beta_1^k\right) C_i^{n+1,k+1} \left(\beta_0^k + \beta_1^k\right) C_{i+1}^{n+1,k+1} = \bar{f}_i^{n+1,k} + \left(t_{i-1/2}^* - t_{i+1/2}^*\right) g_3 \left(t_i^*\right) \\ \alpha_1^k C_{i-1}^{n+1,k+1} + \left(\bar{R}_i^{n+1,k} - \alpha_1^k - \beta_1^k\right) C_i^{n+1,k+1} + \beta_1^k C_{i+1}^{n+1,k+1} = \bar{f}_i^{n+1,k} + \bar{R}_i^n C_i^n \\ \alpha_1 C_{np-1}^{n+1,k+1} + \left(\bar{R}_{np}^{n+1,k} - \alpha_1^k + \alpha_4^k\right) C_{np}^{n+1,k+1} = \bar{f}_{np}^{n+1,k} - \bar{R}_{np}^n C_{np}^n \end{cases} \quad (4.33)$$

Avec  $k$  l'indice qui représente le numéro de l'itération.

#### Algorithme DSA\_ELLAM

Pour calculer les concentrations à un pas de temps  $(n+1)$  à partir des concentrations à un pas de temps  $(n)$  le schéma DSA\_ELLAM nécessite les étapes suivantes:

1-Calcul du maillage au pas de temps  $(n+1)$ , par forward-tracking du maillage au pas de temps  $(n)$  (Figure 4.1).

2-Initialisation des concentrations pour la procédure itérative:  $C_{fixe}^{n+1,old} = C_{fixe}^n$  et  $S_{fixe}^{n+1,old} = S_{fixe}^n$  ( $C_{fixe}^n$  (resp.  $S_{fixe}^n$ ) représente la concentration sur le maillage fixe de l'espèce  $C$  (resp.  $S$ ) au pas de temps  $n$  et *old* remplace le numéro de l'itération).

3-Construction du système (4.33) pour l'espèce  $C$  en utilisant  $C_{fixe}^{n+1,old}$  et  $S_{fixe}^{n+1,old}$ . Résolution de ce système pour calculer les concentrations

sur le maillage mobile  $C_{mobile}^{n+1,new}$  (*new* pour représenter la nouvelle itération).

4-Projection des concentrations  $C_{mobile}^{n+1,new}$  sur le maillage fixe pour calculer  $C_{fixe}^{n+1,new}$ .

5-Construction du système (4.33) pour l'espèce  $S$  en utilisant  $C_{fixe}^{n+1,new}$  et  $S_{fixe}^{n+1,old}$ . Résolution de ce système pour calculer  $S_{fixe}^{n+1,new}$ .

6-Projection des concentrations  $S_{mobile}^{n+1,new}$  sur le maillage fixe pour calculer  $S_{fixe}^{n+1,new}$ .

7-Test de convergence. En cas de convergence, on passe à l'étape (8), si non on passe à l'étape (9).

8-On sort de la boucle avec les solutions  $C_{mobile}^{n+1} = C_{mobile}^{n+1,new}$ ,  $S_{mobile}^{n+1} = S_{mobile}^{n+1,new}$ ,  $C_{fixe}^{n+1} = C_{fixe}^{n+1,new}$  et  $S_{fixe}^{n+1} = S_{fixe}^{n+1,new}$ .

9-On refait les étapes 3-7 avec  $C_{fixe}^{n+1,old} = C_{fixe}^{n+1,new}$  et  $S_{fixe}^{n+1,old} = S_{fixe}^{n+1,new}$ .

#### 4.2.3 Couplage ELLAM avec SNIA (SNIA\_ELLAM)

L'approche SNIA consiste à résoudre séparément les opérateurs de transport et de chimie. L'opérateur de transport est formé par les deux équations suivantes:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial(u(z,t)C_\alpha)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( D(z,t) \frac{\partial C_\alpha}{\partial z} \right) = 0 \quad \alpha = 1, 2 \quad (4.34)$$

Alors que l'opérateur de chimie est formé par les équations:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = f_1(C_\beta, C_B) - K_\alpha(C_\alpha, C_B)C_\alpha \quad \alpha = 1, 2 \quad (4.35)$$

Pour calculer les concentrations au pas de temps  $(n+1)$  à partir des concentrations au pas de temps  $(n)$ , l'approche SNIA consiste à commencer par la résolution des équations de transport. Ces deux équations sont résolues avec le schéma ELLAM sur maillage mobile de la même façon que dans le cas de transport linéaire (voir Younes, 2004 pour les détails). La résolution de ces deux équations permet de

calculer les concentrations de l'oxygène et du substrat après le transport au pas de temps  $(n+1)$  sur le maillage mobile. Ensuite, l'approche SNIA consiste à résoudre l'opérateur de chimie. Cet opérateur est résolu avec la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 sur le maillage mobile en utilisant les concentrations obtenues par l'opérateur de transport comme concentrations initiales.

---

#### 4.2.4 Etude comparative

La performance de la méthode ELLAM est évaluée en comparant SNIA\_ELLAM et DSA\_ELLAM par rapport aux DSA\_EF et SNIA\_EF. Ce travail a fait l'objet d'un article au journal AIChE.

*Signalement bibliographique ajouté par le :*

**UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**  
**Service Commun de Documentation**

**Direct and split operator approaches with ELLAM for reactive transport equations**

Anis YOUNES, Marwan FAHS

**AIChE Journal, 2007, vol. 53, n° 8, pages 2161-2169**

**Pages 134-... :**

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1002/aic.11234>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

### 4.3 Le nouveau schéma ELLAM avec maillage fixe

Cette partie est consacrée au développement d'un nouveau schéma ELLAM (New\_ELLAM) qui permet de minimiser la diffusion numérique du schéma ELLAM standard en utilisant un maillage fixe.

Avec ce nouveau schéma la diffusion numérique introduite par la condensation de masse et par les interpolations est minimisée en gardant les mêmes caractéristiques pour les différents pas de temps et en interpolant uniquement les concentrations dues à la dispersion.

Dans ce travail, le schéma New\_ELLAM est utilisé pour traiter les problèmes du transport linéaire et non linéaire. Pour présenter ce schéma, nous allons développer le cas de transport non linéaire (transport avec une réaction de sorption suivant l'isotherme de Freundlich). Les performances de ce nouveau schéma sont ensuite évaluées par comparaison avec le schéma de condensation de masse sélective proposé par Russell & Benning (2004).

#### 4.3.1 Le cas du transport avec sorption à l'équilibre

Ce cas concerne le transport d'un contaminant dans un milieu poreux avec une réaction de sorption sur un site de surface suivant l'isotherme de Freundlich (Farthing *et al.*, 2006<sup>a</sup>; Farthing *et al.*, 2004; Kanney *et al.*, 2003). Le transport de la phase aqueuse est géré par l'équation d'advection dispersion alors que la réaction d'échange avec la phase solide est gérée par une équation algébrique non linéaire. Les deux équations sont données par:

$$\frac{\partial M(C)}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} - D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (4.1)$$

$$M(C) = C + \frac{\rho_b}{\omega} K_f C^{n_f} \quad (4.2)$$

Avec  $M(C)$  la masse totale donnée par la somme de la phase aqueuse ( $C$ ) et la phase solide ( $S$ ):

$$M(C) = C + S \quad (4.3)$$

Comme dans le travail de Farthing *et al.*, (2006<sup>a</sup>), on suppose que  $K_f = 0.126$  la constante positive qui se rapporte à la capacité de sorp-

tion,  $n_f = 0.7$  le coefficient de Freundlich qui se rapporte à l'intensité de la sorption,  $\omega = 0.4$  la porosité et  $\rho_b = 1.59$  la densité de la phase solide.

#### 4.3.2 La formulation variationnelle

De la même façon que la méthode ELLAM standard, le nouveau schéma consiste à définir des fonctions test qui dépendent du temps et de l'espace. Afin de minimiser les oscillations numériques, on a adopté des fonctions test linéaires par morceau. Ainsi la formulation variationnelle est donnée par l'intégration double suivante:

$$\int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left[ \frac{\partial M(C)}{\partial t} w + u \frac{\partial C}{\partial z} w - D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} w \right] dz dt = 0 \quad (4.4)$$

Les dérivées de l'équation (4.4) sont développées de la même façon que pour le schéma ELLAM standard. La formulation variationnelle devient:

$$\begin{aligned} & \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial(M(C)w)}{\partial t} dz dt - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \left( M(C) \frac{\partial w}{\partial t} + uC \frac{\partial w}{\partial z} \right) dz dt \\ & + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w \right) dz dt + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial z} dz dt = 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Les fonctions test doivent vérifier l'équation adjointe:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{uC}{M(C)} \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (4.6)$$

Les fonctions test sont donc constantes le long d'une caractéristique donnée par l'équation suivante:

$$\frac{dz}{dt} = \lambda(C, t) = \frac{uC}{M(C)} \quad (4.7)$$

Les intégrales de l'équation (4.5) sont évaluées de la même façon que le schéma ELLAM standard. On obtient donc l'équation suivante:

$$\int_{\Omega} M(C^{n+1})w^{n+1} dz + \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w \Big|_{x=l} dt \right) - \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w \Big|_{x=0} dt \right) + \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w^{n+1}}{\partial z} dz = \int_{\Omega} M(C^n)w^n dz \quad (4.8)$$

Pour une fonction test  $w_i$  la formulation variationnelle est donnée par:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{n+1})w_i^{n+1} dz + \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{x=l} dt \right) - \left( \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left( uC - D \frac{\partial C}{\partial z} \right) w_i \Big|_{x=0} dt \right) + \Delta t \int_{\Omega} D \frac{\partial C^{n+1}}{\partial z} \frac{\partial w_i^{n+1}}{\partial z} dz = \int_{\Omega} M(C^n)w_i^n dz \quad (4.9)$$

#### 4.3.3 Calcul des intégrales de la formulation variationnelle

Le deuxième, troisième et quatrième terme de l'équation (4.9) sont calculés de la même façon que pour le cas de transport linéaire (voir chapitre III). La différence avec ce dernier cas apparaît dans le calcul des intégrales de masse au pas de temps  $(n)$  et  $(n+1)$ .

*Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps  $(n+1)$*

Dans l'intégrale de masse au pas de temps  $(n+1)$ , la masse totale  $M(C^{n+1})$  est une fonction non linéaire de la concentration. Contrairement au cas du transport linéaire, cette intégrale ne peut être calculée analytiquement. Elle est calculée numériquement en définissant des points d'intégration sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  au pas de temps  $(n+1)$  (Figure 4.5).

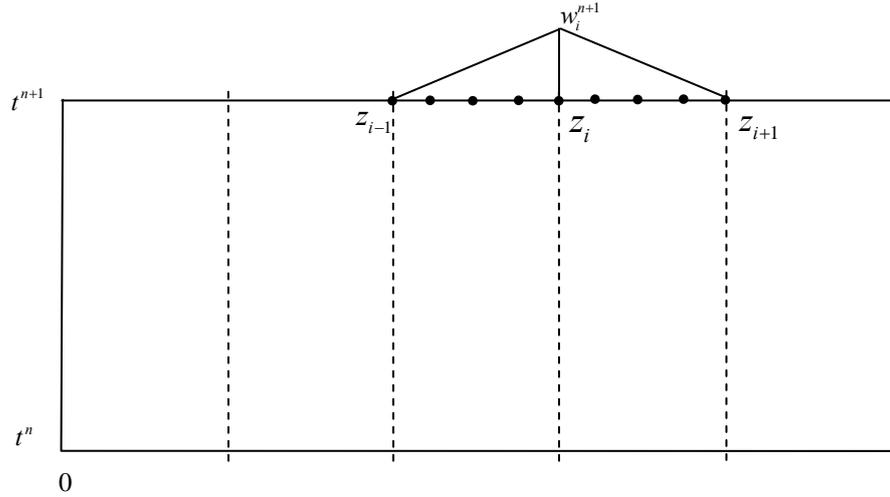


Figure 4.5: Localisation des points d'intégration pour le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps  $(n+1)$ .

L'intégrale de masse est calculée en utilisant la méthode des trapèzes composés (Farthing *et al.*, 2006<sup>a</sup>). Elle est donnée par:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{n+1})w_i^{n+1} dz = \frac{z_i - z_{i-1}}{2ns} \left[ h(z_{i-1}) + 2 \sum_{s=2}^{ns-1} h(z_s) + h(z_i) \right] + \frac{z_{i+1} - z_i}{2ns} \left[ h(z_i) + 2 \sum_{s=2}^{ns-1} h(z'_s) + h(z_{i+1}) \right] \quad (4.10)$$

Avec  $h$  la fonction donnée par  $h(z) = M[C^{n+1}(z)]w^{n+1}(z)$ ,  $ns$  le nombre de points d'intégration sur un élément,  $z_s$  (resp.  $z'_s$ ) l'abscisse d'un point d'intégration sur l'élément  $[z_{i-1}, z_i]$  (resp.  $[z_i, z_{i+1}]$ ). Le calcul de cette intégrale nécessite la connaissance des valeurs de la concentration aux points  $z_s$ . Ces concentrations sont obtenues en interpolant les concentrations des nœuds voisins. Pour appliquer la procédure de condensation de la masse, il suffit de prendre deux points d'intégration par élément ( $ns = 2$ ). Dans ce cas, les points d'intégration correspondent aux nœuds, l'équation (4.10) devient:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{n+1})w_i^{n+1} dz = \frac{z_i - z_{i-1}}{4} [h(z_{i-1}) + h(z_i)] + \frac{z_{i+1} - z_i}{4} [h(z_i) + h(z_{i+1})] \quad (4.11)$$

D'après la définition de la fonction test  $w_i$ , on a  $w_i(z_{i-1}) = w_i(z_{i+1}) = 0$ , donc  $h(z_{i-1}) = h(z_{i+1}) = 0$ . Ainsi, l'équation (4.11) devient:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{n+1})w_i^{n+1} dz = \left( \frac{z_{i+1} - z_{i-1}}{4} \right) h(z_i) \quad (4.12)$$

Ainsi, la masse est condensée uniquement sur le noeud ( $i$ ). Pour simplifier la présentation, nous allons considérer un maillage régulier avec un pas d'espace constant  $\Delta z$ . Dans ce cas l'équation (4.12) devient:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{n+1})w_i^{n+1} dz = \frac{\Delta z}{2} h(z_i) = \frac{\Delta z}{2} M[C_i^{n+1}]w_i^{n+1}(z_i) \quad (4.13)$$

*Calcul de l'intégrale de masse au pas de temps (n)*

L'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) est calculée numériquement en utilisant l'approche forward-tracking. Les points qui arrivent sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  sont utilisés pour calculer l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) associée à la fonction test  $w_i$  (Figure 4.6)

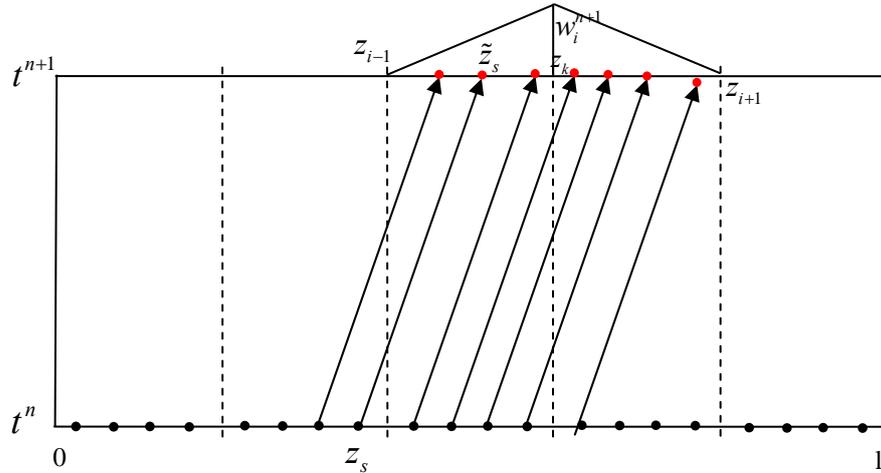


Figure 4.6: Localisation des points d'intégration pour le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ).

En utilisant une méthode d'intégration numérique, cette intégrale devient:

$$\int_{\Omega} M(C^n)w_i^n dz = \sum_{s=1}^{np_i} p_s M[C^n(z_s)]w_i^n(z_s) \quad (4.14)$$

Avec  $np_i$  le nombre de points d'intégration qui arrivent dans l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$ ,  $p_s$  le poids d'intégration et  $z_s$  l'abscisse du point d'intégration.

Le calcul de la somme de l'équation (4.14) nécessite la connaissance des valeurs de la concentration et de la fonction  $w_i^n$  sur les points d'intégration.  $w_i^n(z_s)$  est obtenue par la relation suivante:

$$w_i^n(z_s) = w_i^{n+1}(\tilde{z}_s) \quad (4.15)$$

$(\tilde{z}_s)$  étant l'image de  $(z_s)$  par le forward-tracking avec la vitesse  $uC/M(C)$  (Figure 4.6).

Il reste à calculer la concentration sur chaque point d'intégration. Avec le schéma ELLAM standard, cette concentration est calculée par une interpolation linéaire des concentrations des nœuds voisins. Ceci introduit une diffusion numérique importante, surtout pour les petits pas de temps.

Pour éviter ce problème, le schéma New\_ELLAM consiste à garder les mêmes caractéristiques pour tous les pas de temps et à interpoler uniquement les concentrations dues à la dispersion.

Pour le premier pas de temps, New\_ELLAM ne diffère pas du schéma ELLAM standard. La concentration d'un point d'intégration est calculée par une interpolation linéaire des concentrations initiales des nœuds voisins. Pour ce pas de temps, l'intégrale de masse est donnée par:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} M(C^0) w_i^0 dz &= \sum_{s=1}^{np_i^1} p_s^0 M[C^0(z_s)] w_i^0(z_s) \\ &= \sum_{s=1}^{np_i^1} p_s^0 M[C^0(z_s)] w_i^1(\tilde{z}_s^1) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Avec  $C^0(z_s)$  la concentration sur le point d'intégration  $z_s$  à  $t=t^0$ ,  $w_i(z,t)$  la fonction test définie sur le noeud  $(i)$  pour  $t \in [t^0, t^1]$ ,  $w_i^0 = w_i(z, t^0)$  la restriction de  $w_i(z,t)$  pour  $t=t^0$ ,  $p_s^0$  le poids d'intégration du point  $(z_s)$  à  $t=t^0$ ,  $np_i^1$  le nombre de points d'intégration qui arrivent par forward-tracking sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  à  $t=t^1$  et  $\tilde{z}_s^1$  l'image de  $z_s$  par le forward-tracking (Figure 4.7).

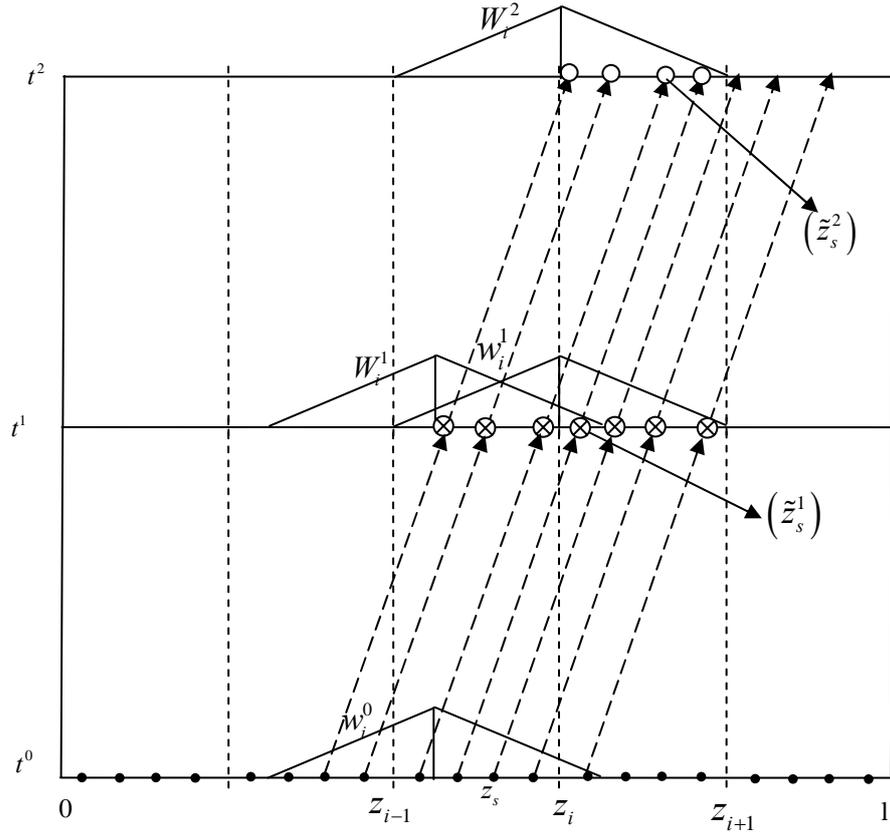


Figure 4.7: Définition des points d'intégration avec le schéma New\_ELLAM.

Pour le deuxième pas de temps, New\_ELLAM consiste à calculer l'intégrale de masse au pas de temps précédent en utilisant les images des points d'intégration du premier pas de temps (les points  $\otimes$  sur la figure 4.7).

On reprend donc les points  $\otimes$  et on refait le forward-tracking pour calculer leurs images à  $t = t^2$ . Les points qui arrivent sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  à  $t = t^2$  sont utilisés pour calculer l'intégrale de masse au pas de temps  $t^1$  associée à la fonction test du nœud ( $i$ ).

Pour le deuxième pas de temps, l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) est donnée par:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} M(C^1)W_i^1 dz &= \sum_{s=1}^{np_i^2} p_s^1 M[C^1(\tilde{z}_s^1)]W_i^1(\tilde{z}_s^1) \\ &= \sum_{s=1}^{np_i^2} p_s^1 M[C^1(\tilde{z}_s^1)]W_i^2(\tilde{z}_s^2) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Avec  $C^1(\tilde{z}_s^1)$  la concentration sur le point d'intégration  $\tilde{z}_s^1$  à  $t=t^1$ ,  $W_i(z,t)$  la fonction test définie sur le noeud ( $i$ ) pour le deuxième pas de temps ( $t \in [t^1, t^2]$ ),  $W_i^1 = W_i(z, t^1)$ ,  $np_i^2$  le nombre de points d'intégration qui arrivent par forward-tracking sur l'intervalle  $[z_{i-1}, z_{i+1}]$  à  $t=t^2$  et  $\tilde{z}_s^2$  l'image de  $\tilde{z}_s^1$  par le forward-tracking de  $t^1$  à  $t^2$  (Figure 4.7).

Dans la deuxième somme de l'équation (4.17), la valeur de  $W_k^2(\tilde{z}_s^2)$  est connue. Pour calculer cette somme, il reste à déterminer la valeur de  $C^1(\tilde{z}_s^1)$  qui représente la concentration sur le point d'intégration d'abscisse  $\tilde{z}_s^1$ . Le schéma New\_ELLAM consiste à décomposer cette concentration en deux parties:

$$C^1(\tilde{z}_s^1) = C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1) + C^{1,disp}(\tilde{z}_s^1) \quad (4.18)$$

Avec  $C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1)$  (resp.  $C^{1,disp}(\tilde{z}_s^1)$ ) la concentration due à l'advection (resp. dispersion). La concentration  $C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1)$  est calculée en utilisant la conservation de masse sur une caractéristique:

$$p_s^1 M [C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1)] = p_s^0 M [C^0(z_s)] \quad (4.19)$$

Sachant que  $p_s^0$  et  $C^0(z_s)$  sont des valeurs calculées au premier pas de temps et  $p_s^1$  dépend de la méthode d'intégration, la valeur de  $C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1)$  peut être calculée en résolvant l'équation non linéaire suivante:

$$C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1) + \frac{\rho_b}{\omega} K_f [C^{1,adv}(\tilde{z}_s^1)]^{nf} = \frac{p_s^0 M [C^0(z_s)]}{p_s^1} \quad (4.20)$$

La concentration due au transport par dispersion ( $C^{1,disp}(\tilde{z}_s^1)$ ) est calculée en utilisant une interpolation linéaire des concentrations de dispersion des nœuds voisins. Donc avant de calculer  $C^{1,disp}(\tilde{z}_s^1)$  il faut calculer la concentration de dispersion sur les nœuds. Sur un noeud ( $i$ ), cette concentration est donnée par:

$$C_i^{1,disp} = C_i^1 - C_i^{1,adv} \quad (4.21)$$

Avec  $C_i^{1,disp}$  (reps.  $C_i^{1,adv}$ ) la concentration due au transport par dispersion (resp. advection) sur le noeud ( $i$ ) et  $C_i^1$  la concentration totale sur le noeud ( $i$ ) à  $t = t^1$ . La valeur de  $C_i^1$  étant calculée sur le premier pas de temps, il reste donc à calculer  $C_i^{1,adv}$ . Pour calculer cette concentration, on reprend le système utilisé pour le calcul des concentrations  $C_i^1$  (équation (4.9)) avec un coefficient de dispersion nul. Pour les fonctions test qui ne touchent pas les frontières, l'équation à résoudre est donnée par:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{1,adv}) w_i^1 dz = \int_{\Omega} M(C^0) w_i^0 dz \quad (4.22)$$

La première intégrale de l'équation (4.22) est calculée en utilisant la procédure de condensation de masse. Avec un maillage régulier, cette intégrale est donnée par:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_{i+1}} M(C^{1,adv}) w_i^1 dz = \frac{\Delta z}{2} M[C^{1,adv}(z_i)] = \frac{\Delta z}{2} M[C_i^{1,adv}] \quad (4.23)$$

La deuxième intégrale de (4.22) est calculée numériquement dans l'équation (4.16). Le calcul de concentration d'advection sur les noeuds se fait par la résolution de l'équation non linéaire locale suivante:

$$\frac{\Delta z}{2} M[C_i^{1,adv}] = \sum_{s=1}^{np_i^1} p_s^0 M[C^0(z_s)] w_i^1(\tilde{z}_s^1) \quad (4.24)$$

Le développement des intégrales de la formulation variationnelle permet d'écrire le système final obtenu par le schéma New\_ELLAM. Pour une fonction test  $w_i$  qui ne touche pas la frontière, l'équation finale est donnée par:

$$\frac{\Delta z}{2} M[C_i^{n+1}] + \frac{D\Delta t}{\Delta z} (-C_{i-1}^{n+1} + 2C_i^{n+1} - C_{i+1}^{n+1}) = \sum_{s=1}^{np_i^{n+1}} p_s^n M[C^n(\tilde{z}_s^n)] w_i^{n+1}(\tilde{z}_s^{n+1}) \quad (4.25)$$

Pour les fonctions test qui touchent les frontières il faut rajouter les intégrales des masses sur les limites. Ces intégrales sont calculées de la même façon que pour le cas du transport linéaire (Chapitre III)

#### 4.3.4 Linéarisation

Le système final obtenu par le schéma New\_ELLAM est formé par des équations algébriques non linéaires:

$$F_i(C_{i-1}^{n+1}, C_i^{n+1}, C_{i+1}^{n+1}) = \frac{\Delta z}{2} M[C_i^{n+1}] + \frac{D\Delta t}{\Delta z} (-C_{i-1}^{n+1} + 2C_i^{n+1} - C_{i+1}^{n+1}) - \sum_{s=1}^{np_i^{n+1}} p_s^n M[C^n(\tilde{z}_s^n)] w_i^{n+1}(\tilde{z}_s^{n+1}) = 0 \quad (4.26)$$

Avec  $F_i$  le résidu de l'équation associée à la fonction  $w_i$ .

Ce système est linéarisé par la méthode de Newton-Raphson qui consiste à calculer la solution par une procédure itérative. La relation entre deux itérations successives est donnée par:

$$[J(\bar{C}^{n+1,m})] \Delta \bar{C}^{n+1,m+1} = \bar{F}(\bar{C}^{n+1,m}) \quad (4.27)$$

Avec  $\Delta \bar{C}^{n+1,m+1} = \bar{C}^{n+1,m+1} - \bar{C}^{n+1,m}$ ,  $\bar{C}^{n+1}$  étant le vecteur des concentrations sur les nœuds au pas de temps  $(n+1)$ ,  $m$  l'indice qui représente le numéro de l'itération,  $\bar{F}$  le vecteur des résidus et  $[J]$  la matrice Jacobienne donnée par:

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial C_j^{n+1}} = \begin{cases} -\frac{D\Delta t}{\Delta z} & \text{si } j = i-1 \\ \frac{\Delta z}{2} \left[ 1 + \frac{nf\rho_b}{\omega} K_f (C_i^{n+1})^{nf-1} \right] + \frac{2D\Delta t}{\Delta z} & \text{si } j = i \\ -\frac{D\Delta t}{\Delta z} & \text{si } j = i+1 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (4.28)$$

#### 4.3.5 Le tracking

Le tracking dans le cas du transport non linéaire est plus difficile que celui pour le transport linéaire. La difficulté du tracking dans ce cas est due aux vitesses réelles qui dépendent des concentrations. L'équation d'une caractéristique est donnée par:

$$\frac{dz}{dt} = \lambda[C(z,t)] = \frac{uC(z,t)}{M[C(z,t)]} \quad (4.29)$$

La vitesse des caractéristiques étant non linéaire, le tracking des points d'intégration doit être intégré à la procédure itérative présentée ci-dessus. L'équation (4.29) est résolue pour chaque itération de la méthode de Newton-Raphson. Pour la résolution de cette équation, on a utilisé la méthode de Rung-Kutta à l'ordre 2 qui nécessite les deux étapes suivantes:

La première étape consiste à transporter le point d'intégration vers le pas de temps  $(n+1)$  en utilisant la concentration au pas de temps  $(n)$

$$\hat{z}_s = z_s + \Delta t \lambda \left[ C(z_s, t^n) \right] \quad (4.30)$$

Avec  $z_s$  un point d'intégration au pas de temps  $(n)$ ,  $\hat{z}_s$  l'image de  $z_s$  par la première étape de la méthode de Rung-Kutta,  $C(z_s, t^n)$  représente la concentration sur le point  $z_s$  au pas de temps  $(n)$ , cette concentration est calculée par une interpolation linéaire des concentrations des nœuds voisins.

La deuxième étape est une étape corrective, elle consiste à calculer la position finale de l'image de  $z_s$  en utilisant les concentrations au pas de temps  $(n+1)$  et à l'itération précédente  $(m)$ :

$$\tilde{z}_s = z_s + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \lambda \left[ C(z_s, t^n) \right] + \lambda \left[ C^m(\hat{z}_s, t^{n+1}) \right] \right\} \quad (4.31)$$

La valeur de  $C(z_s, t^n)$  est déjà calculée dans la première étape, alors que la valeur de  $C(\hat{z}_s, \tau)$  est calculée par une interpolation linéaire des concentrations des nœuds voisins au pas de temps  $(n+1)$  et à l'itération  $(m)$ .

L'algorithme du schéma New\_ELLAM est présenté sur la figure 4.8.

---

#### 4.3.6 Efficacité de schéma New\_ELLAM

Le schéma New\_ELLAM a été comparé avec le schéma de condensation de masse sélective pour le cas du transport linéaire et avec le schéma ELLAM standard dans le cas de transport non linéaire. Ce travail a fait l'objet d'un article à paraître dans le journal «Communications in Numerical Methods in Engineering»

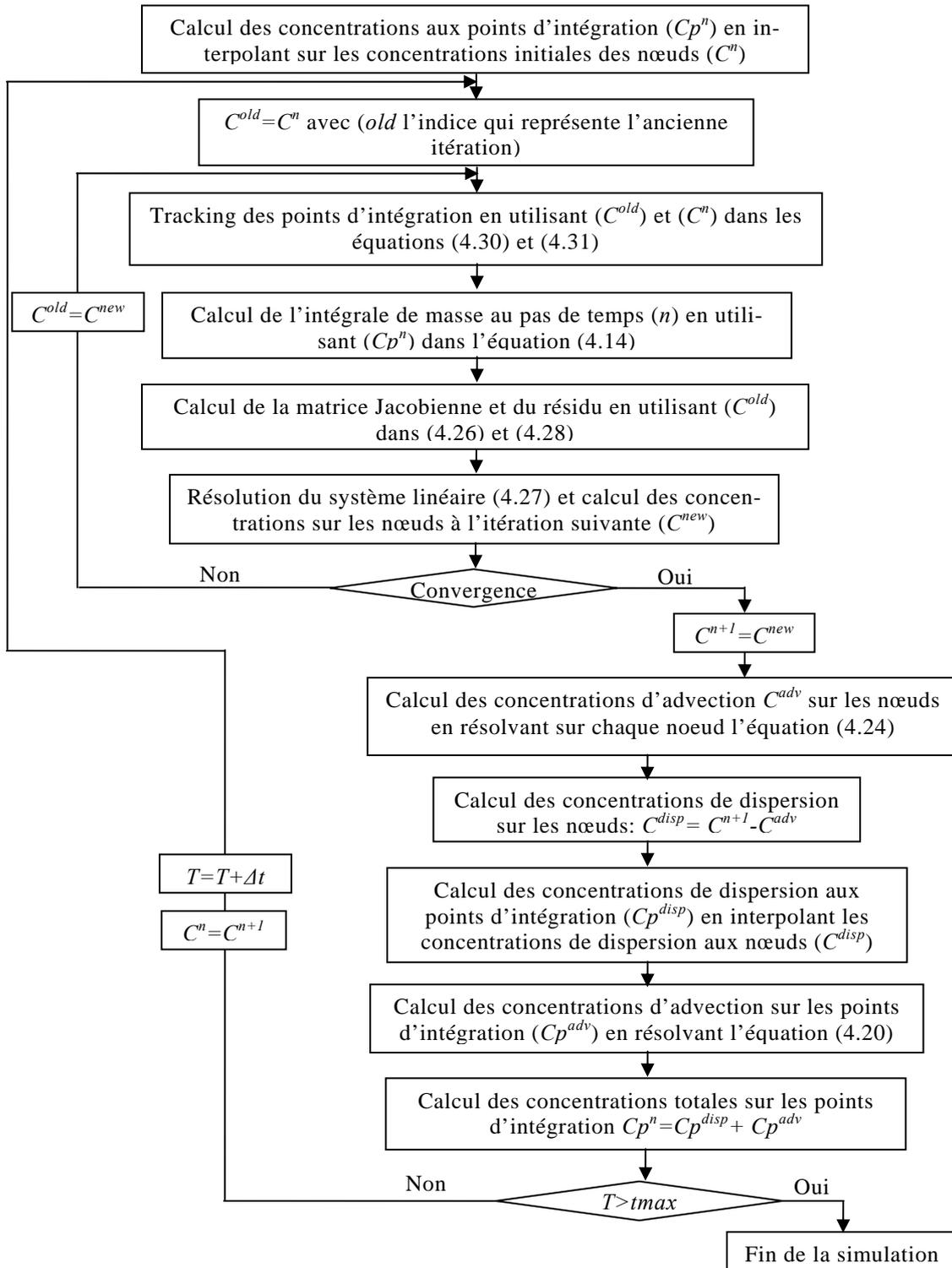


Figure 4.8: L'algorithme de schéma New\_ELLAM

*Signalement bibliographique ajouté par le :*

**UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**  
**Service Commun de Documentation**

**A new approach to avoid excessive numerical diffusion in Eulerian-Lagrangian methods**

A. YOUNES, M. FAHS, P. ACKERER

**Communications in Numerical Methods in Engineering, 2008, vol. 24, n° 11, pages 897-910**

**Pages 155-... :**

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1002/cnm.996>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

## Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire comporte deux parties: la première partie est consacrée aux approches de couplage (transport-chimie) dans le cas de transport réactif multicomposants à l'équilibre thermodynamique. La deuxième partie concerne le développement et l'évaluation des potentialités des méthodes ELLAM pour la résolution des équations décrivant le transport réactif multi-espèces.

Pour les approches de couplage (transport-chimie), nous avons développé une étude comparative entre les différentes formulations de l'approche globale (GA) et l'approche de séparation d'opérateurs (OS). Pour réaliser cette étude, on a développé trois codes de calcul pour les formulations de l'approche GA (DSA-DS, DSA-SD et DAE) et on a utilisé deux codes de calcul développés au laboratoire pour les formulations de l'approche OS (SNIA et SIA). Les performances des codes de l'approche GA ont été améliorées en utilisant une nouvelle méthode directe pour la résolution des systèmes linéaires ainsi qu'un schéma de pas de temps adaptatif basé sur le nombre des itérations. De même, les performances des codes de l'approche OS sont améliorées en utilisant un schéma de pas de temps adaptatif basé sur un calcul d'erreur à posteriori pour SNIA et sur le nombre d'itérations entre les opérateurs de transport et de chimie pour SIA.

Les expériences numériques montrent que:

- La comparaison entre DSA et DAE montre que les deux méthodes convergent vers la même solution pour les différents types de réactions chimiques (aqueuses, sorption et précipitation/dissolution) et pour différentes discrétisations temporelles et spatiales. Pour les faibles nombres des mailles et pour un faible rapport entre le nombre des espèces et le nombre des composants, DAE est plus efficace que DSA. Pour les autres cas, DSA devient plus efficace que DAE.
- La comparaison entre DSA et SNIA montre que pour les réactions aqueuses, la séparation d'opérateurs n'introduit pas d'erreurs intrinsèques car tous les composants sont mobiles. Dans ce cas, SNIA est la plus efficace. Pour les réactions de sorption et/ou de précipitation/dissolution, SNIA introduit une erreur proportionnelle au pas de temps et DSA devient plus précise que SNIA. En terme de temps de calcul, SNIA est plus efficace car elle permet de résoudre les opérateurs de chimie et de transport séparément et sans aucune procédure itérative. Le schéma de pas de temps adap-

tatif rend DSA plus efficace que SNIA car DSA utilise de grands pas de temps sans introduire d'erreurs de séparation d'opérateurs.

- La comparaison entre DSA et SIA montre que contrairement à DSA, SIA est très sensible aux discrétisations temporelle et spatiale et aux difficultés des réactions chimiques. L'utilisation de la procédure de pas de temps adaptatif ainsi que les nouvelles méthodes directes pour la résolution des systèmes linéaires rend DSA plus efficace que SIA.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la méthode ELLAM pour la modélisation de transport réactif. Cette méthode permet de résoudre les équations de transport sans aucune contrainte sur le pas de temps.

Pour le schéma ELLAM sur maillage mobile, nous avons développé deux approches en combinant ce schéma avec DSA et SNIA. Ensuite nous avons étudié les performances de ces approches par comparaison avec DSA\_EF et SNIA\_EF pour différentes configurations des réactions chimiques. Ainsi, nous avons traité des réactions cinétiques homogènes linéaires et non linéaires, des réactions cinétiques hétérogènes, des réactions à l'équilibre thermodynamiques avec sorption linéaire et non linéaire.

Pour les réactions cinétiques, les résultats montrent que SNIA\_ELLAM est la méthode la plus efficace et la plus précise. Avec cette méthode, les équations de transport sont résolues avec une grande précision pour n'importe quel pas de temps et l'opérateur de chimie est résolu séparément avec des méthodes spécifiques et avec des pas de temps adaptés. De plus, SNIA\_ELLAM permet d'éviter les erreurs de séparation d'opérateurs rencontrées avec les méthodes classiques dans les problèmes à injection continue. Pour les réactions à l'équilibre thermodynamique, SNIA\_ELLAM introduit une diffusion numérique proportionnelle au pas de temps. Cette diffusion reste plus petite que celle introduite par SNIA\_EF. L'approche DSA\_ELLAM est préférable dans ce cas. Les résultats de DSA\_ELLAM sont plus précis que ceux de DSA\_EF.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons pu éviter le problème de diffusion numérique des ELLAM standards grâce à une nouvelle formulation (New\_ELLAM) sur maillage fixe. Avec cette formulation, on garde les mêmes caractéristiques le long de la simulation. Les concentrations aux pieds des caractéristiques sont mises à jour à la fin de chaque pas de temps en interpolant seulement les variations

de concentration dues au processus de dispersion. Nous avons développé ce schéma pour le cas de transport linéaires et non linéaires.

Les expériences numériques ont permis de montrer la grande précision de ce schéma. En effet, dans le cas de transport linéaire les résultats obtenus avec New\_ELLAM sont plus précis que ceux obtenus avec le schéma s-lumping (condensation de masse sélective) proposé par Russell & Binning (2004). Dans le cas du transport non linéaire, les résultats obtenus avec New\_ELLAM sont très peu sensibles au pas de temps.

# Annexes

## Annexe A (DSA-DS)

### Calcul de la matrice Jacobienne de l'approche DSA-DS

Le calcul de la matrice Jacobienne de la formulation DSA-DS nécessite le calcul des termes suivants:

$$\left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} \right] \text{ et}$$

$$\left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} \right].$$

Ces dérivées peuvent être calculées analytiquement ou bien numériquement. Le calcul numérique de  $\partial Y_{j_1}^k / \partial X_{j_2}^k$  (par exemple) consiste à perturber  $X_{j_2}^k$  avec une perturbation  $(\Delta X_{j_2}^k)$  puis à calculer  $Y_{j_1}^k(X_{j_2}^k)$  et  $Y_{j_1}^k(X_{j_2}^k + \Delta X_{j_2}^k)$ , la dérivée sera approchée par:

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \approx \frac{Y_{j_1}^k(X_{j_2}^k + \Delta X_{j_2}^k) - Y_{j_1}^k(X_{j_2}^k)}{\Delta X_{j_2}^k} \quad (\text{A1})$$

L'article de Shen & Nikolaidis, (1997) montre l'avantage du calcul analytique des dérivées. Les auteurs suggèrent que la méthode de Newton-Raphson avec un calcul analytique de la matrice Jacobienne est plus efficace (en terme de temps de calcul) que le calcul numérique. Ainsi avec une matrice Jacobienne calculée numériquement, la méthode de Newton-Raphson nécessite des petits pas de temps pour converger. Dans ce travail les dérivées sont calculées analytiquement:

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = F_k \frac{\partial Tdx_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} + \frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \quad (\text{A2})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \quad (\text{A3})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} = G_k \frac{\partial Tdx_{j_1}^{k+1}}{\partial X_{j_2}^{k+1}} \quad (\text{A4})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} = \frac{\partial Tdx_{j_1}^{k-1}}{\partial X_{j_2}^{k-1}} \quad (\text{A5})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} = \frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} \quad (\text{A6})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{\partial T\xi_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \quad (\text{A7})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial \xi_{j_2}^k} = \frac{\partial T\xi_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \quad (\text{A8})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{Kp_{j_1} ap_{j_1 j_2}}{X_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{ap_{j_1 l}} \quad (\text{A9})$$

Avec

$$\frac{\partial Tdx_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} + \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{ij_1} a_{ij_2} C_i^k \quad (\text{A10})$$

$$\frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a_{ij_1} a_{ij_2} S_i^k \quad (\text{A11})$$

$$\frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a_{ij_1} a_{ij_2}^{\xi} S_i^k \quad (\text{A12})$$

$$\frac{\partial Tfx_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} = ap_{j_2 j_1} \quad (\text{A13})$$

$$\frac{\partial T\xi_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a_{ij_1}^{\xi} a_{ij_2} S_i^k \quad (\text{A14})$$

$$\frac{\partial T\xi_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} + \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a_{ij_1}^{\xi} a_{ij_2}^{\xi} S_i^k \quad (\text{A15})$$

Avec  $\delta$  le symbole de Kronecker.

## Annexe B (DSA-SD)

### Calcul de la matrice Jacobienne de l'approche DSA-SD

Le calcul de la matrice jacobienne de la formulation DSA-SD nécessite le calcul des termes suivants:

$$\left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C p_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} \right], \left[ \frac{\partial Y_{\xi_{j_1}^k}}{\partial X_{j_2}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{\xi_{j_1}^k}}{\partial \xi_{j_2}^k} \right] \text{ et}$$

$$\left[ \frac{\partial Y p_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right].$$

Ces dérivées sont calculées analytiquement:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} &= \delta_{j_1 j_2} + \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_x} \left( 1 - \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right) \left( \sum_{i=N_x+1}^{N_c} a_{ij_1} a_{ij_2} a_{im} C_i^k + \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a s_{ij_1} a s_{ij_2} a s_{im} S_i^k \right) \\ &+ \frac{1}{(X_{j_2}^k)^2} (\alpha_{j_1, j_2}^k + \phi_{j_1, j_2}^k) X_{j_2}^{k,0} + \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_\xi} \left( 1 - \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right) \left( \sum_{i=N_\xi+1}^{N_s} a s_{ij_1} a s_{ij_2} a \xi_{im} S_i^k \right) \\ &- \Delta t \sum_{i=N_x+1}^{N_c} \left[ \frac{a_{ij_1} a_{ij_2}}{X_{j_2}^k} C_i^k \sum_{m=1}^{N_x} (e_{i,m}^k + f_{i,m}^k + g_{i,m}^k + h_{i,m}^k) \right] \\ &- \Delta t \sum_{i=N_x+1}^{N_c} \left[ a_{ij_1} C_i^k \sum_{m=1}^{N_x} \left( \frac{\partial e_{i,m}^k}{\partial X_{j_2}^k} + \frac{\partial f_{i,m}^k}{\partial X_{j_2}^k} + \frac{\partial g_{i,m}^k}{\partial X_{j_2}^k} + \frac{\partial h_{i,m}^k}{\partial X_{j_2}^k} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

Avec

$$\sum_{m=1}^{N_x} \frac{\partial e_{i,m}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{-1}{X_{j_2}^k} \left( 2e_{i,j_2}^k + \frac{a_{ij_2}}{(X_{j_2}^k)^2} \frac{D}{\Delta z^2} (2X_{j_2}^k - X_{j_2}^{k+1} - X_{j_2}^{k-1}) \right) \quad (\text{B2})$$

$$\sum_{m=1}^{N_x} \frac{\partial h_m^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{-1}{X_{j_2}^k} h_{j_2}^k \quad (\text{B3})$$

$$\sum_{m=1}^{N_x} \frac{\partial g_m^k}{\partial X_{j_2}^k} = -\frac{1}{X_{j_2}^k} g_{j_2}^k - \frac{2D}{\Delta z^2} \frac{a_{ij_2}}{X_{j_2}^k} \quad (\text{B4})$$

$$\sum_{m=1}^{N_x} \frac{\partial f_m^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{-2}{X_{j_2}^k} f_{j_2}^k + \frac{D}{\Delta z^2} \frac{a_{ij_2}}{X_{j_2}^k} \sum_{n=1}^{N_x} \left[ \frac{a_{in}}{X_n^k} (2X_n^k - X_n^{k+1} - X_n^{k-1}) \right] \quad (\text{B5})$$

De même:

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} = -\frac{\Delta t}{\Delta z^2} \frac{1}{X_{j_2}^k} \left[ \left( D \left( 1 - \frac{X_{j_2}^{k+1} - X_{j_2}^k}{X_{j_2}^k} \right) - \frac{U}{2} \Delta z \right) \alpha_{j_1, j_2}^k \right. \\ \left. + D \sum_{i=1}^{N_c} a_{ij_1} a_{ij_2} C_i^k \sum_{n=1}^{N_x} \frac{a_{in}}{X_n^k} (X_n^{k+1} - X_n^k) \right] \quad (\text{B6})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} = -\frac{\Delta t}{\Delta z^2} \frac{1}{X_{j_2}^k} \left[ \left( -D \frac{X_{j_2}^{k-1} - X_{j_2}^k}{X_{j_2}^k} + D + \frac{U \Delta z}{2} \right) \alpha_{j_1, j_2}^k \right. \\ \left. + D \sum_{i=1}^{N_c} a_{ij_1} a_{ij_2} C_i^k \sum_{n=1}^{N_x} \frac{a_{in}}{X_n^k} (X_n^{k-1} - X_n^k) \right] \quad (\text{B7})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_x} \left[ \left( 1 - \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right) \sum_{i=N_{\xi}^k+1}^{N_s} a_{s_{ij_1}} a_{s_{im}} a_{\xi_{ij_2}}^k S_i^k \right] + \\ \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_{\xi}^k} \left[ \left( 1 - \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right) \sum_{i=N_{\xi}^k+1}^{N_s} a_{s_{ij_1}} a_{\xi_{im}} a_{\xi_{ij_2}}^k S_i^k \right] + \gamma_{j_1, j_2}^k \frac{\xi_{j_2}^{k,0}}{(\xi_{j_2}^k)^2} \quad (\text{B8})$$

$$\left[ \frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C p_{j_2}^k} \right] = a p_{j_2, j_1} \quad (\text{B9})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial \xi_{j_2}^k} = \delta_{j_1, j_2} + \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_x} \left( 1 - \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right) \sum_{i=1}^{N_s} a_{\xi_{ij_1}} a_{s_{im}} a_{\xi_{ij_2}}^k C s_i^k \\ + \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_{\xi}^k} \left( 1 - \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right) \sum_{i=1}^{N_s} a_{\xi_{ij_1}} a_{\xi_{im}} a_{\xi_{ij_2}}^k C s_i^k + \frac{\xi_{j_2}^{k,0}}{(\xi_{j_2}^k)^2} \varepsilon_{j_1, j_2}^k \quad (\text{B10})$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_x} \left[ \left( 1 - \frac{X_m^{k,0}}{X_m^k} \right) \sum_{i=1}^{N_s} a_{\xi_{ij_1}} a_{s_{im}} a_{s_{ij_2}} C s_i^k \right] + \\ \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{m=1}^{N_{\xi}^k} \left[ \left( 1 - \frac{\xi_m^{k,0}}{\xi_m^k} \right) \sum_{i=1}^{N_s} a_{\xi_{ij_1}} a_{\xi_{im}} a_{s_{ij_2}} C s_i^k \right] + \chi_{j_1, j_2}^k \frac{X_{j_2}^{k,0}}{(X_m^k)^2} \quad (\text{B11})$$

## Annexe C (DAE)

### Calcul de la matrice Jacobienne de l'approche DAE

Le calcul de la matrice jacobienne de l'approche DAE nécessite le calcul des dérivées suivantes:

$$\begin{aligned}
 & \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial C_{j_2(Nx+1,Ne)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial S_{j_2(N\xi+1,Ns)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial Cp_{j_2(1,Np)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^{k-1}} \right], \\
 & \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial C_{j_2(Nx+1,Ne)}^{k-1}} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^{k+1}} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,Nx)}^k}{\partial C_{j_2(Nx+1,Ne)}^{k+1}} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,N\xi)}^k}{\partial \xi_{j_2(1,N\xi)}^k} \right], \\
 & \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1,N\xi)}^k}{\partial S_{j_2(N\xi+1,Ns)}^k} \right], \left[ \frac{\partial YC_{j_1(Nx+1,Ne)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \right], \left[ \frac{\partial YC_{j_1(Nx+1,Ne)}^k}{\partial C_{j_2(Nx+1,Ne)}^k} \right], \left[ \frac{\partial YS_{j_1(N\xi+1,Ns)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \right], \\
 & \left[ \frac{\partial YS_{j_1(N\xi+1,Ns)}^k}{\partial \xi_{j_2(1,N\xi)}^k} \right], \left[ \frac{\partial YS_{j_1(N\xi+1,Ns)}^k}{\partial S_{j_2(N\xi+1,Ns)}^k} \right] \text{ et } \left[ \frac{\partial YP_{j_1(1,Np)}^k}{\partial X_{j_2(1,Nx)}^k} \right].
 \end{aligned}$$

Ces dérivées sont calculées analytiquement:

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = (1 - F^{*k}) \delta_{j_1 j_2} \quad (C1)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^k} = (1 - F^{*k}) a_{j_2 j_1} \quad (C2)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial S_{j_2}^k} = a s_{j_2 j_1} \quad (C3)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} = a p_{j_2 j_1} \quad (C4)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k-1}} = -E^{*k} \delta_{j_1 j_2} \quad (C5)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^{k-1}} = -E^{*k} a_{j_2 j_1} \quad (C6)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^{k+1}} = -G^{*k} \delta_{j_1 j_2} \quad (C7)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^{k+1}} = -G^{*k} a_{j_2 j_1} \quad (C8)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial \xi_{j_2}^k} = \delta_{j_2 j_1} \quad (C9)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^{\xi k}}{\partial S_{j_2}^k} = a_{j_2 j_1}^{\xi} \quad (C10)$$

$$\frac{\partial Y C_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = -\frac{k_{j_1} a_{j_1 j_2}}{X_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{a_{j_1 l}} \quad (C11)$$

$$\frac{\partial Y C_{j_1}^k}{\partial C_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} \quad (C12)$$

$$\frac{\partial Y S_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = -\frac{a s_{j_1 j_2} k s_{j_1}}{X_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{a s_{j_1 l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l^k)^{a_{j_1 l}^{\xi}} \quad (C13)$$

$$\frac{\partial Y S_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = -\frac{a_{j_1 j_2}^{\xi} k s_{j_1}}{\xi_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{a s_{j_1 l}} \prod_{l=1}^{N_{\xi}} (\xi_l^k)^{a_{j_1 l}^{\xi}} \quad (C14)$$

$$\frac{\partial Y S_{j_1}^k}{\partial S_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} \quad (C15)$$

$$\frac{\partial Y P_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{a p_{j_1 j_2} K p_{j_1}}{X_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{N_x} (X_l^k)^{a p_{j_1 l}} \quad (C16)$$

## Annexe D

### Calcul de la matrice Jacobienne de l'approche SNIA

Le calcul de la matrice jacobienne de l'approche SNIA nécessite le calcul des dérivées suivantes:

$$\left[ \frac{\partial Y_{j_1(1, Nx)}^k}{\partial X_{j_2(1, Nx)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1, Nx)}^k}{\partial \xi_{j_2(1, N\xi)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{j_1(1, Nx)}^k}{\partial Cp_{j_2(1, Np)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{\xi_{j_1(1, N\xi)}^k}}{\partial X_{j_2(1, Nx)}^k} \right], \left[ \frac{\partial Y_{\xi_{j_1(1, N\xi)}^k}}{\partial \xi_{j_2(1, N\xi)}^k} \right] \text{ et}$$

$$\left[ \frac{\partial YP_{j_1(1, Np)}^k}{\partial X_{j_2(1, Nx)}^k} \right].$$

Ces dérivées sont calculées analytiquement:

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} + \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=Nx+1}^{Nc} a_{ij_1} a_{ij_2} C_i^k + \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij_1} a_{ij_2} S_i^k \quad (D1)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{ij_1} a_{ij_2} S_i^k \quad (D2)$$

$$\frac{\partial Y_{j_1}^k}{\partial Cp_{j_2}^k} = ap_{j_2 j_1} \quad (D3)$$

$$\frac{\partial Y_{\xi_{j_1}}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{1}{X_{j_2}^k} \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij_1}} a_{ij_2} S_i^k \quad (D4)$$

$$\frac{\partial Y_{\xi_{j_1}}^k}{\partial \xi_{j_2}^k} = \delta_{j_1 j_2} + \frac{1}{\xi_{j_2}^k} \sum_{i=N\xi+1}^{Ns} a_{\xi_{ij_1}} a_{ij_2} S_i^k \quad (D5)$$

$$\frac{\partial YP_{j_1}^k}{\partial X_{j_2}^k} = \frac{Kp_{j_1} ap_{j_1 j_2}}{X_{j_2}^k} \prod_{l=1}^{Nx} (X_l^k)^{ap_{j_1 l}} \quad (D6)$$

Avec  $\delta$  le symbole de Kronecker

# Bibliographie

1. Amir L., Kern M. (2006): Une méthode de Newton-Krylov pour le transport réactif. *Journée thématique Transport Réactif GDR MoMaS*. Université de Paris XI: Département de mathématiques.
2. Appelo C.A.J., Willemsen A. (1987): Geochemical calculations and observations on salt-water intrusions. 1. A combined geochemical mixing cell model. *J. Hydrol.*; 94(3-4):313-330.
3. Barry D.A., Bajracharya K., Miller C.T. (1996): Alternative split-operator approach for solving chemical reaction/groundwater transports models. *Adv Water Resour.*; 19:261-275.
4. Barry D.A., Miller C.T., Culligan P.J., Bajracharya K. (1997): Analysis of split operator methods for nonlinear and multispecies groundwater chemical transport models. *Maths Comput Sim.*; 43:331-341.
5. Bäverman C., Strömberg B., Moreno L., Neretnieks I. (1999): CHEMFRONTS A coupled geochemical transport simulation tool. *J. Contam. Hydrol.*; 36(3-4):333-351.
6. Bear J (1979): Hydraulic of groundwater, *Mc Grew-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering*, New-York.
7. Bell LSJ, Binning PJ. (2004): A split operator approach to reactive transport with the forward particle tracking Eulerian Lagrangian localized adjoint method. *Adv. in Water Resources*; 25:1215-1231.
8. Binning P. (1994): Modeling Unsaturated Zone Flow and Contaminant in the Air and Water Phases, Ph.D. Thesis, *Department of Civil Engineering and Operational Research, Princeton University, Princeton, NJ*.
9. Binning P., Celia M.A. (1996): A finite volume Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for solution of the contaminant transport equations in two dimensional multiphase flow systems. *Water Resour. Res.*; 32:103-114.
10. Binning P., Celia M.A. (2002): A forward particle tracking Eulerian Lagrangian Localized Adjoint method for solution of the contaminant transport equation in three dimensions. *Adv. in Water Resources*; 25:147-157.
11. Borden R.C., Bedient P.B. (1989): Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 1, Theoretical development *Water Ressour. Res.*; 22(13):1973-1982.
12. Bryant S.L., Schechter R.S., Lake L.W. (1986): Interactions of precipitation/dissolution wave and ion exchange in flow through permeable media. *AIChE J.*; 32(5):751-764.

13. Carnahan C.L. (1990): Coupling of precipitation/dissolution reactions to mass diffusion via porosity changes. In *chemical Modeling of Aqueous Systems II*, edited by Melchior D.C., Bassett R.L., American Chemical Society, Washington, D.C.; 234-242.
14. Carrayrou J. (2001). Modélisation du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturé. *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg*.
15. Carrayrou J., Mosé R., Behra P. (2002): New efficient algorithm for solving thermodynamic chemistry. *AIChE Journal*; 48(4): 894-904.
16. Carrayrou J., Mosé R., Behra P. (2004): Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *J. Contam. Hydrol.*; 68:239–268.
17. Cederberg G.A., Street R.L. and Leckie J.O. (1985): A groundwater mass transport and equilibrium model for multicomponent system. *Water Resour. Res.*; 21(2):1095-1104.
18. Celia M.A., Kindred J.S., Herrera I. (1989): Contaminant transport and biodegradation. 1. A numerical model for reactive transport in porous media. *Water Resour. Res.*; 25:1141-1148.
19. Celia M.A., Bouloutas E.T., Zarba R.L. (1990): A general mass conservative numerical solution for unsaturated flow equation. *Water Resour. Res.*; 26(7):1483-1496.
20. Celia M.A., Zisman S. (1990): A Eulerian Lagrangian localized adjoint method for reactive transport in groundwater. In Gambolati VG, Rinaldo A, Brebbia CA, Gray WG, Pinder GF, editors. *8<sup>th</sup> International Conference on computational Methods in water Resources* 1990. Boston: Computational Mechanics Publication. P. 382-92.
21. Chavent G., Salzano G. (1982): A finite element method for 1D water flooding problem. *Journal of computational Physics*; 45:307-344.
22. Chavent G., Cockburn B. (1989): The local projection p0-p1 discontinuous-Galerkin finite element method for scalar conservation laws. *M2AN*; 23(4):565-592.
23. Cheng R.T., Casulli V., Milford S.N. (1984): Eulerian-Lagrangian solution of the convection-dispersion equation in natural coordinates. *Water Resour. Res.*; 20(7):944-952.
24. Cockburn B., Shu C.W. (1991): The Runge-Kutta local projection P1 discontinuous Galerkin finite element method for scalar conservation laws, *Mathematical Modelling and Numerical Analysis. (M2AN)*; 25:337-361.
25. Daus A.D., Frind E.O., Sudicky E.A. (1985): Comparative error analysis in finite element formulations of the advection-dispersion equation. *Adv. in Water Resources*; 8:86-95.

26. Davis T.A., Duffs I.S. (1999). A combined Unifrontal/Multifrontal method for unsymmetric sparse matrices. *Technical Report*, TR-97-016, *Computer and Information Science and Engineering Department, University of Florida*.
27. Dieuleveult C., Erhel J. (2006): Comparaison des méthodes de résolution pour le transport réactif. *Journée thématique Transport Réactif GDR MoMaS*. Université de Paris XI: Département de mathématiques.
28. Douglas J.Jr., Russell T.F. (1982): Numerical methods for convection-dominated diffusion problems based on combining the method of characteristics with finite element or finite difference procedures. *SIAM J.Numer. Anal.*; 19:871-885.
29. Engesgaard P., Kipp K.L. (1992): A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater-flow systems: A case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour. Res.*; 28(10):2829–2843.
30. Engesgaard P., Traberg R. (1996): Contaminant transport at a waste residue deposit: 2. Geochemical transport modelling. *Water Resour. Res.*; 32(4):939–951.
31. Ewing R.E. (1988): Finite element techniques for convective-diffusive transport in porous media. In *proceeding of the VII International Conference, Computational method in water resources*, vol2. Numerical methods for transport and hydrologic processes, edited by Celia M.A. *et al.*, pp.27-34, *Computational Mechanics Publication, Southampton, United Kingdom*.
32. Ewing R.E., Wang H. (1994): Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods for variable-coefficient advective-diffusive-reactive equations in groundwater contaminant in: Gomez, Hennart (Eds), *Advances in optimization and numerical analysis, Mathematics and Its Applications, Kluwer academic Publishers, Dordrecht, Netherlands*; pp. 185-205.
33. Farthing M.W., Kees C.E., Russell T.F., Miller C.T. (2004): An ELLAM approximation for advective-dispersive transport with nonlinear sorption. In C.T. Miller, M.W. Farthing, W.G. Gray, and G.F. Pinder, editors, *Computational Methods in Water Resources XV*, volume 1, pages 505-518, Amsterdam, The Netherlands, 2004 Elsevier Science.
34. Farthing M.W., Kees C.E., Russell T.F., Miller C.T. (2006<sup>a</sup>): An ELLAM approximation for advective–dispersive transport with nonlinear sorption. *Adv. in Water Resources*; 29:657-675.
35. Farthing M.W., Kees C.E., Russell T.F., Miller C.T. (2006<sup>b</sup>): An ELLAM Approximation for Advective-Dispersive Transport with Nonlinear Equilibrium and Nonequilibrium Sorption. *XVI International Conference on Computational Methods in Water Resources*, Copenhagen, Denmark, 19-22 June 2006. Edited by: P.J. Binning, P.K. Engesgaard, H.K. Dahle, G.F. Pinder, and W.G. Gray.
36. Fiskell J.G.A., Mansell R.S., Selim H.M., Martin F.G. (1979). Kinetic behavior of phosphate sorption by acid, sandy soil. *Journal of environmental quality*; 8:579-584.

37. Freeze R.A., Cherry J.A. (1979): Groundwater. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.*
38. Fried J.J., Combarous M.A. (1971): Dispersion in porous media. Advances in Hydroscienc, Ed V.T. Chow, Academic Press, New-York, 169-282.
39. Jennings A.A., Krikner D.J., Theis T.L. (1982): Multicomponent equilibrium chemistry in groundwater quality models. *Water Resour. Res.*; 18(4):1089-1096.
40. Gaston L.A., Locke M.A. (1994). Predicting alachlor mobility using batch sorption kinetic data. *Soil Science*; 158:345–354.
41. Grindrod P., Takase H. (1996): Reactive chemical transport within engineered barriers. *J. Contam. Hydrol.*; 21(1-4):283-296.
42. Grove D.B., Wood W.W. (1979): Prediction and field verification subsurface water quality changes during artificial recharge, Lubbock, Texas. *Ground Water*; 17(3):250-257.
43. Haidar A., Erhel J. (2004): Transport réactif en milieux poreux. Stage de DEA. IRISA Rennes.
44. Hammond G.E. (2003): Innovative methods for solving multi component biogeochemical groundwater transport on supercomputers. *Thesis of the University of Illinois at Urbana-Champaign.*
45. Healy R.W., Russell T.F. (1993): A finite volume Eulerian-Lagrangian Adjoint Method for solution of the advection-Dispersion Equation. *Water Resour. Res.*; 29(7):2399-2413.
46. Herzer J., Kinzelbach W. (1989): Coupling of transport and chemical processes in numerical transport models. *Geoderma.*; 44:115-127.
47. Kaluarachchi J.J, Morshed J. (1995): Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection--dispersion--reaction equation: 1. First-order reaction. *Adv Water Resour.*; 18:89-100.
48. Kanney J.F., Miller C.T., Kelley C.T. (2003<sup>a</sup>): Convergence of iterative split operator for approximating non linear reactive transport problem. *Adv Water Resour.*; 26:247-261.
49. Kanney J.F., Miller C.T., Barry D.A. (2003<sup>b</sup>): Comparison of fully coupled approaches for approximating non linear transport and reaction problems. *Adv Water Resour.*; 26:353-372.
50. Kinzelbach W., Schäfer W., Herzer J. (1991): Numerical modeling of natural enhanced denitrification processes in aquifers. *Water Ressour. Res.*; 27(6):1123-1135.

51. Konikow L., Bredehoft J. (1978): Computer model of two dimensional solute transport and dispersion in groundwater. *US Government Printing Office, Washington, D.C.*
52. Kräutle S., Knabner P. (2005): A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media. *Water Resour. Res.*; 41(9):W09414.
53. Krikner D.J., Theis T.L., Jennings A.A. (1984): Multicomponent solute transport with sorption and soluble complexation. *Adv Water Resour.*; 7:120-125.
54. Kirkner D.J., Jennings A.A., Theis T.L. (1985): Multi solute mass transport with chemical interaction kinetics. *J. Hydrol.*; 76:107-117.
55. Krikner D.J., Reeves H. (1988): Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: Effects of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 1. Theory. *Water Resour. Res.*; 24(10): 1719-1729.
56. Lasaga A. C. (1981): Rate laws of chemical reactions. Reactive Transport in Porous Media. A. C. Laaga, R. J. Kirkpatrick, Eds., *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington*; 8:1-68.
57. Lefèvre F., Sardin, M., Schweich, D. (1993): Migration of strontium in a clayey and calcareous sand soil : precipitation and ion exchange. *J. Contaminant Hydrol.*; 13:215-229.
58. Le Gallo Y., Bildstein O., Brosse E. (1998): Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *J. Hydrol.*; 209(1– 4):366–388.
59. Lever D.A., Jackson C.P. (1985): On the equation for the flow of concentrated salt solution through a porous medium. *US Department of Energy; Report No. DOE/RW/85.100.*
60. Lewis F.M., Voss C.I., Rubin J. (1987): Solute transport with equilibrium aqueous complexation and either sorption or ion exchange: Simulation methodology and applications. *J. Hydrol.*; 90:85-115.
61. Lensing H.J., Vogt M., Herrling B. (1994): Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface. *J. Hydrol.*; 159:125-143.
62. Lichtner P.C. (1985): Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.*; 49:779-800.
63. Lindstrom F. T. (1992): A mathematical model for the one-dimensional transport and fate of oxygen and substrate in a water-saturated sorbing homogeneous porous medium. *Water Resour. Res.*; 28:2499-2511.

64. Liu C.W., Narasimhan T.N. (1989): Redox controlled multiple species reactive chemical transport: 1. Model development. *Water Resour. Res.*; 25(5):869-882.
65. MacQuarrie K.T.B., Sudicky E.A. (2001): Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers. I. Model formulation and performance. *J. Contam. Hydrol.*; 47:53-84.
66. Miller C.W. (1983): CHEMTRN User's Manual. *Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of California, Berkeley*; LBL-16152.
67. Miller C., Benson L. (1983): Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application. *Water Resour. Res.*; 19(2):381-391.
68. Miller C.T., Rabideau A.J. (1993): Development of split operator, Petrov-Galerkin methods to simulate transport and diffusion problems. *Water Resour. Res.*; 29(7):2227-2240.
69. Molins S., Carrera J., Ayora C., Saaltink M. (2004): A formulation for decoupling components in reactive transport problems. *Water Resour. Res.*; 40(10):W10301.
70. Morshed J, Kaluarachchi J.J. (1995): Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 2. Monod kinetics and coupled transport. *Adv Water Resour.*; 18:101-110.
71. Morton K.W., Priestley A., Tuli E.S. (1988): Stability of the Lagrangian Galerkin method with nonexact integration. *RAIRO M2AN*; 22:123-151.
72. Narasimhan T.N., White A.F., Tokunaga T. (1986): Groundwater contamination from an inactive uranium mill tilling pile, 2, Application of a dynamic mixing model. *Water Resour. Res.*; 22(13):1820-1834.
73. Neumann S.P. (1984): Adaptative Eulerian-Lagrangian finite element method for advection-dispersion. *Int. J. Numerical Methods in Engineering*; 20:321-337.
74. Neumann S.P. (1990): Adjoint Petrov-Galerkin Method with optimum weight and interpolation functions defined on Multi-dimensional Nested Grids. *Comp. Meth. In Surf. Hydrology, Proceedings of the Eighth International Conference on Computational Methods in Water Resources, Venice, Italy*; 357-363.
75. Nkedi-Kizza P., Biggar J.W., Van Genuchten M.T., Wierenga P.J., Selim H.M., Davidson J.M., Nielsen D.R. (1983). Modelling tritium and chloride-36 transport through an aggregated Oxisol. *Water Resour. Res.*; 19:691-700.
76. Noorishad J., Carnahan C.L., Benson L.V. (1987): Development of the non equilibrium reactive chemical transport code CHEMTRNS. *Rep. LBL 22361, Lawrence Berkeley Lab. Univ. of Calif.*

77. Noye J. (1987): Finite difference models for solving the convection diffusion equation, in *Numerical Modeling: Applications to Marine systems*, Elsevier Science, New York 1987.
78. Odencrantz J.E., Valocchi A.J., Rittmann B.E. (1990): Modeling two-dimensional solute transport with different biodegradation kinetics. *Paper presented at Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Restoration*, Assoc. of Ground Water Sci. and Eng. Houston, Tex; Oct. 31 to Nov. 2, 1990.
79. Ogata, A., Banks, R.B. (1961). A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. *Geol. Surv. Prof. Pap.U.S.*, 411-A 1961.
80. Parkhurst D.L. (1995): User's guide to PHREEQC: A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations, *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep*; 95-4227:143 pp.
81. Parkhurst D.L., Appelo C.A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geological Survey, Denver, CO, USA., Water-Resour. Invest. Rep*; 99-4259: pp 312.
82. Prickett T.A., Naymik T.G., Lonquist C.G. (1981): A random walk solute transport model for selected groundwater quality evaluations. *Illinois State Water Survey; Bulletin* 65.
83. Priestley A. (1994): Exact Projections and the Lagrangian-Galerkin Method: a realistic Alternative to quadrature. *Journal Of Comput. Physics*; 112:316-333.
84. Putti M., Yeh W.W.G., Mulder W.A. (1990): A triangular Finite Volume Approach with High Resolution Upwind Terms for the solution of groundwater transport equations. *Water Resour. Res.*; 26(12):2865-2880.
85. Reed W.H., Hill T.R. (1973): Triangular mesh methods for the neutron transport equation. *Los Alamos Scientific Laboratory Report*; LA-UR:73-479.
86. Reeves H. & Krikner D.J. (1988): Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: Effects of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 2. Numerical results. *Water Resour. Res.*; 24(10):1730-1739.
87. Roe P.L. (1986): Characteristic based schemes for the Euler equation. *Annu. Rev. Fluid Mech*; 18:337-365.
88. Rubin J., James R.V. (1973): Dispersion affected transport of reacting solutes in saturated porous media: Galerkin method applied to equilibrium controlled exchange in unidirectional steady water flow. *Water Resour. Res.*; 9(5): 1332-1356.
89. Rubin J. (1983): Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction. *Water Resour. Res.*; 19:1231-1252.

90. Rubin J. (1990): Solute transport with multi segment, equilibrium controlled reactions: A feed forward simulation. *Water Resour. Res.*; 26(9):2029-2055.
91. Rubin J. (1992): Solute transport with multi segment, equilibrium controlled classical reactions: Problem solvability and feed forward method's applicability for complex segments of most binary participants. *Water Resour. Res.*; 28(6):1681-1702.
92. Russell T.F., Trujillo R.V. (1990): Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods with variable coefficients in multiple dimensions, *Computational Methods in Surface Hydrology, Proceedings of the Eighth International Conference on Computational Methods in Water Resources. Italy Venice*; 357-363.
93. Russell T.F. (2002): Numerical dispersion in Eulerian-Lagrangian methods. in: S.M. Hassanizadeh et al., (Eds), *Computational methods in Water Resources Elsevier, Amsterdam*; 2:963-970.
94. Russell T.F., Celia M.A. (2002): An overview of research on Eulerian-Lagrangian Localized adjoint methods (ELLAM). *Adv. in Water Resources*; 25:1215-31.
95. Russell T.F., Binning P. (2004): Oh No, not the Wiggles Again! A Revisit of an Old Problem and a New Approach, *Computational Methods in Water Resources*, Vol. 1, C. T. Miller et al., ed., Elsevier, Amsterdam, (2004), pp. 483-494.
96. Saaltink M.W., Ayora C., Carrera J. (1998): A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resour. Res.*; 34(7):1649–1656.
97. Saaltink MW, Carrera J, Ayora C. (2001): On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *J Contam Hydrol.*; 48:213–235.
98. Saaltink M.W., Batlle F., Ayora C., Carrera J., Olivella S. (2004): RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica acta: an international earth science journal*; vol. 2: 003. *Universidad de Barcelona*.
99. Samper J., Xu T., Ayora C. (1994): Modeling groundwater chemical evolution in a closed basin evaporitic environment. In *Groundwater Quality Management. IAHS Pub*; 220:173-182.
100. Schäfer D., Schäfer W., Kinzelbach W. (1998): Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers: 1. Structure of the three dimensional reactive transport model. *J. Contam. Hydrol.*; 31(1–2):167–186.
101. Schindler P.W., Dick F.B., Wolf P.U. (1976): Ligand properties of surface silanol groups, 1, Complex formation with  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ , *J. Colloid Interface Sci.*; 55, 469-475.
102. Schulz H.D., Reardon E.J. (1983): A combined mixing cell/ analytical model to described two dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow. *Water Resour. Res.*; 19(2):493-501.

103. Selim H.M., Xue S.K., Iskandar I.K. (1996): Transport of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5,-trinitro-1,3,5,-triazine in soils. *Soil Science*; 160:328-339.
104. Siegel P., Mosé R., Ackerer P., Jaffré J. (1997): Solution of the advection Dispersion Equation using a combination of Discontinuous and mixed finite elements. *Int. J. For numerical methods fluids*: 24:595-613
105. Sigg L., Behra Ph., Stumm W.(2000): *Chimie des milieux aquatiques. 3<sup>ème</sup> Edition, Masson. Paris*;
106. Simoni M.D., Carrera J., Sánchez-Vila X., Gaudagnini A. (2005): A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems. *Water Resour. Res.*; 41(11):W11410.
107. Šimůnek J., Suarez D.L. (1994): Two dimensional transport for variability saturated porous media with major ion chemistry. *Water Resour. Res.*; 30(4):1115– 1134.
108. Shen H., Nikolaidis N.P. (1997): A direct substitution method for multicomponent solute transport in groundwater. *Ground Water*; 35(1):67-78.
109. Steefel C.I., Yabusaki S.B. (1995): OS3D/GIMRT, Software for modeling multi component multidimensional reactive transport, User manual and programmer's guide. *Pac. Northwest Lab., Richland, WA*.
110. Steefel C., Lasaga A. (1994): A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.*; 294:529-592.
111. Steefel, C.I., MacQuarrie K.T.B. (1996). Approaches to modeling reactive transport. In Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Eds), *Reactive Transport in Porous Media. Reviews in Mineralogy 34. Mineralogical Society of America, Washington, DC*; pp 83-129.
112. Stumm W., Morgan J. J. (1996): Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. 3<sup>rd</sup> Ed. *Wiley-Interscience New York*; pp 1022.
113. Tebes-Stevens C., Valocchi A.J., VanBriesen J. M., Rittmann B.E. (1998): Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions: Model description and example simulations. *J. Hydrol.*; 209(1–4):8–26.
114. Theis T.L., Krikner D.J., Jennings A.A. (1982): Multi sob-surface transport modeling for energy solid waste. *Dep. Civ Eng., Univ of Notre Dame, Notre Dame, IN. Tech.*; Rep. C00-10253-3.
115. Vag J.E., Wang H., Dahle H.K. (1996): Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods for systems nonlinear advective-diffusive-reactive transport equations. *Adv. in Water Resources*; 19 (5):297-315.

116. Valocchi A.J., Street R.L., Roberts P.V. (1981): Transport of ion exchanging solutes in ground water: Chromatographic theory field simulation. *Water Resour. Res.*; 17(5):1517-1527.
117. Valocchi A.J., Malmstead M. (1992): Accuracy of operator splitting for advection-dispersion reaction problems. *Water Resour. Res.*; 28(5):1471-1476.
118. Van der Lee J. (1997) : Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. pp 217.*
119. Van der Lee J., De Windt L. (2001): Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydro geological systems. *J. Contam. Hydrol.*; 47:265-282.
120. Van der Lee J., De Windt L., Lagneau V., Goblet P. (2003): Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computer and Geosciences*; 29:265-275.
121. Verwer J.G., Blom J.G., Van Loon M., Spee E. J. (1996): A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems. *Atmos. Environ*; 30:49-58.
122. Walsh M.P., Bryant S.L., Lake L.W. (1984): Precipitation dissolution of solids attending flow through porous media. *AIChE J.*; 30(2):317-328.
123. Walter A.L., Frind E.O., Blowes D.W., Ptacek C.J., Molson J.W. (1994): Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 1. Model development and evaluation. *Water Resour. Res.*; 30(11):3137–3148.
124. Wang H., Ewing R.E., Celia M.A. (1995): Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for reactive transport with biodegradation. *Numer Methods Partial Differential Equations*. 11:229-254
125. Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. (1976): MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous system. *Dept. of Civ. Eng., MIT, MA. Tech.*; Note 18.
126. Wheeler M.F., Dawson C.N. (1987): An operator splitting method for advection diffusion reaction problems. *Tech. Rep. 87-9, Dep. Of Math. Sci., Rice Univ., Houston, Tex., May 1987.*
127. Wheeler M.F. (1988): Modeling of highly advective flow problems. *In Computational Methods in Water Resources, vol. 1, Modeling surface and sub-surface flows, edited by Celia M.A., Ferrand L.A., Brebbia C.A., Gary W.G. and Pinder G.F.*; pp 35-44, Elsevier, Amsterdam.
128. White S.P. (1995): Multiphase non isothermal transport of systems of reacting chemicals. *Water. Resour. Res.*; 31(7):1761-1772.
129. Xu T., Samper J., Ayora C., Manzano M., Custodio E. (1999): Modeling of non-isothermal reactive transport in field porous media flow systems. *J. Hydrol.*; 214:144–164.

130. Xu T., Pruess K. (2001): Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variable saturated fractured rocks: 1. Methodology. *Am. J. Sci.*; 301:16–33.
131. Yanenko N. (1973): The method of fractional steps. *Springer Verlag, New York*.
132. Yabusaki S., Steefel C., Wood B. (1998): Multidimensional, multicomponent, subsurface, reactive transport in non-uniform velocity fields: code verification using an advective reactive stream-tube approach. *J. Contam. Hydrol.*; 30:299–331.
133. Yeh G.T., Tripathi V.S. (1989): A critical evaluation for recent developments in hydro geochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resour. Res.*; 25(1):93-108.
134. Yeh G.T., Tripathi V.S. (1990): HYDROGEOCHEM: A coupled model of hydrological transport and geochemical equilibrium of multi-component system. *Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN. Rep.*; ORNL-6731:312.
135. Yeh G.T., Tripathi V.S. (1991): A model for simulating transport of multi-species components: Model development and demonstration. *Water Resour. Res.*; 27(12):3075-3094.
136. Younes A. (2004): An accurate moving grid Eulerian Lagrangian localized method for solving the one dimensional variable coefficient ADE. *Int J Numer Meth Fluids*. 45:157-178.
137. Younes A., Ackerer P. (2005): Solving the advection-diffusion equation with the Eulerian-Lagrangian localized adjoint method on unstructured meshes and non uniform time stepping. *J Comput Phys*; 208:384-402.
138. Younes A., Ackerer P., Lehman F. (2006): A new efficient Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for solving the advection-dispersion equation on unstructured meshes. *Adv. in Water Resources*; 29:1056-1074.
139. Zysset A., Stauffer F., Dracos T. (1994): Modeling of chemically reactive groundwater transport. *Water Resour. Res.*; 30(7):2217–2228.

# Liste des figures

	Page
Figure 2.1 : La discrétisation spatiale (Volumes Finis).	42
Figure 2.2 : Diagramme de l'algorithme pour le contrôle de pas de temps.	46
Figure 2.3 : Algorithme de gestion de pas de temps pour le code SPECY-NI.	62
Figure 2.4 : Comparaison entre la solution de référence et les résultats expérimentaux pour le deuxième cas test.	68
Figure 2.5 : La solution de référence pour le troisième cas test.	70
Figure 2.6 : La distribution des concentrations pour le premier cas test.	71
Figure 2.7 : Le bilan de masse pour $C_I$ .	72
Figure 2.8 : Le temps de calcul par DSA-DS et DAE en fonction du rapport (nombre d'espèces/nombre de composants).	74
Figure 2.9 : Variation de l'erreur en fonction du temps de calcul pour le deuxième cas test (simulations avec des pas de temps constants)	79
Figure 2.10 : Variation de l'erreur en fonction de temps de calcul pour le troisième cas test (simulations avec des pas de temps constants)	82
Figure 3.1 : Schéma de différences finis amonts.	86
Figure 3.2 : Fonction test pour la méthode FE-ELLAM.	92
Figure 3.3 : Fonction test pour la méthode FV-ELLAM.	92
Figure 3.4 : La translation de la fonction $w_i^{n+1}$ selon les caractéristiques pour le calcul de $w_i^n$ .	99
Figure 3.5 : Les points d'intégration pour l'approche backward-tracking.	101
Figure 3.6 : Les points d'intégration pour l'approche forward-tracking.	102
Figure 3.7 : Les caractéristiques $z_g$ , $z_c$ et $z_d$ .	104
Figure 3.8 : Les fonctions $w_1(0,t)$ et $w_1^{n+1}$ .	104
Figure 3.9 : Les points d'intégration utilisés par l'approche backward-tracking pour le calcul de l'intégrale de masse entrante.	105

Figure 3.10	: Les points d'intégration utilisés par l'approche forward-tracking pour le calcul de l'intégrale de masse entrante.	106
Figure 3.11	: La fonction $w_{Nn}$ pour le calcul de la masse sortante.	107
Figures 3.12	: Les points d'intégration nécessaires au calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ) et de la masse sortante.	108
Figure 3.13	: Les fonctions test utilisées par Healy & Russell (1993) pour réduire les oscillations non physiques.	111
Figure 4.1	: Le maillage mobile.	124
Figure 4.2	: La fonction test $w_i(z,t)$ .	126
Figure 4.3	: Pondérations pour le calcul du terme puits/source entre $t^n$ et $t^{n+1}$ .	128
Figure 4.4	: La fonction test $w_{np}$	131
Figure 4.5	: Localisation des points d'intégration pour le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n+1$ ).	147
Figure 4.6	: Localisation des points d'intégration pour le calcul de l'intégrale de masse au pas de temps ( $n$ ).	148
Figure 4.7	: Définition des points d'intégration avec le schéma New_ELLAM.	150
Figure 4.8	: L'algorithme de schéma New_ELLAM	153

# Liste des tableaux

	Page
Tableau 2.1 : Temps de calcul (en seconde) pour les trois solveurs et pour différent nombres d'inconnus.	65
Tableau 2.2 : Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du premier cas test.	67
Tableau 2.3 : Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du deuxième cas test.	68
Tableau 2.4 : Les réactions chimiques, les conditions initiales et aux limites du troisième cas test.	69
Tableau 2.5 : Erreur, nombre des itérations, et temps CPU pour le premier cas test.	71
Tableau 2.6 : Les discrétisations spatiales et temporelles pour les six simulations du deuxième cas test.	75
Tableau 2.7 : Les Erreurs, les temps de calcul, et le nombre des itérations pour le deuxième cas test. <i>NC</i> : non convergence.	76
Tableau 2.8 : Erreur et temps de calcul pour DSA et SIA avec le pas de temps adaptatif pour le deuxième cas test.	79
Tableau 2.9 : Les paramètres numériques des six simulations du troisième cas test.	80
Tableau 2.10 : Les Erreurs, les temps de calcul, et le nombre des itérations pour le troisième cas test.	80
Tableau 2.11 : Erreur et temps de calcul pour DSA et SNIA avec le pas de temps adaptatif pour le troisième cas test.	82