TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES PHOTOS	viii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	X
GLOSSAIRES	X
NOTATIONS UTILISÉES	xi
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES	
A. TRAVAUX RECENTS CONCERNANTS LA MODELISATION DU	
TRANSPORT DE POLLUANT DANS LES EAUX SOUTERRAINES	2
B. GENERALITES SUR LE SOL	9
B.1. DEFINITIONS	9
B.2. LES FONCTIONS DU SOL	9
B.1.1. Une fonction biologique	9
B.1.2. Une fonction alimentaire	9
B.1.3. Une fonction d'échange et de filtre	9
B.3. LA RELATION ENTRE L'EAU ET LE SOL	
B.4. CARACTERISTIQUES DU SOL	
C. GENERALITES SUR L'HYDROGEOLOGIE	
C.1. AQUIFERES	11
C.1.1. Aquifère à nappe libre	
C.1.2. Aquifère à nappe captive	
C.1.3. Autres types de nappes	

C.2. PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES ECOULEMENTS	
SOUTERRAINES	13
C.2.1. Gradient hydraulique	13
C.2.2. Conductivité hydraulique	13
D. LA POLLUTION	14
D.1. DEFINITION	14
D.2. ORIGINE DE LA POLLUTION	14
E. GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES	15
E.1. DEFINITION	15
E.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques	16
E.1.2. Les hydrocarbures aromatiques	16
E.2. ORIGINE DES HYDROCARBURES	16
E.3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	16
E.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des HAP	17
E.3.2. Origines des hydrocarbures aromatiques polycycliques	18
E.3.3. Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques	19
F. TRANSPORT DE POLLUANT	19
F.1. LA CONVECTION	19
F.2. LA DIFFUSION MOLECULAIRE	20
F.3. LA DISPERSION MECANIQUE OU DISPERSION CINEMATIQUE	21
F.4. LA SORPTION	22
F.5. LA BIODEGRADATION	25
F.6. EQUATION DE TRANSPORT DE POLLUANT	27
PARTIE II : MATERIELS ET METHODES	
A. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	28
A.1. HISTORIQUE DE GRT	29

A.2. CLIMATOLOGIE	
A.3. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE	
B. SOURCE DE LA POLLUTION	30
B.1. PRELEVEMENTS D'ECHANTILLONS	30
B.2. ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX SOUTERRAINES	31
C. DIAGNOSTIC DU SITE POLLUE	33
C.1. DIAGNOSTIC DE L'EAU SOUTERRAINE	33
C.1.1. Le pH	34
C.1.2. Le DBO ₅	34
C.1.3. Le DCO	35
C.1.4. La teneur en huile et graisse	36
C.2. CARACTERISATION DU SOL	37
C.2.1. La granulométrie	38
a) Texture du sol	38
b) Le diamètre des particules	39
C.2.2. La porosité	39
a) La densité apparente sèche	40
b) La densité réelle	41
C.2.3. La fraction en carbone organique	41
D. PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES DE L'AQUIFERE	42
D.1. LA CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE A SATURATION	43
D.2. GRADIENT HYDRAULIQUE	43
D.3. LA POROSITE EFFICACE	44
E. PARAMETRES LIES AUX POLLUANTS	45
E.1. LE FACTEUR DE RETARD	45
E.1.1. La vitesse de mobilisation des polluants	45

E.1.2	2. La vitesse d'écoulement de la nappe	. 46
E.2.	LA CONCENTRATION EN POLLUANT	. 46
E.3.	LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE	. 46
F. MOI	DELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANT	. 47
F.1.	POSITION DU PROBLEME	. 47
F.2.	SOLUTION ANALYTIQUE	. 48
F.3.	SOLUTION NUMERIQUE	. 52
F.3. 1	1. Notion de maillage et discrétisation	. 52
F.3.2	2. Discrétisation des dérivées partielles	. 53
F.3.3	3. Schéma d'Euler implicite	. 54
F.3.4	4. Stabilité du schéma numérique	. 55
PARTIE II	I : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
A. D	IAGNOSTIC DU SOL ET DE L'EAU SOUTERRAINE	. 57
A.1.	ANALYSE DE L'EAU SOUTERRAINE	. 57
A.2.	ANALYSE DE LA TEXTURE	. 57
A.3.	ANALYSE GRANULOMETRIQUE	. 58
A.4.	LA POROSITE	. 58
A.3.	1. Densité apparente du sol	. 58
A.3.	2. Densité réelle du sol	. 59
A.5.	LA FRACTION EN CARBONE ORGANIQUE	. 59
A.6.	CONCLUSION PARTIELLE	. 60
B. PA	ARAMETRES HYDRODYNAMIQUES DE L'AQUIFERE	. 61
B.1.	CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE	. 61
B.2.	GRADIENT HYDRAULIQUE	. 61
B.3.	LA POROSITE EFFICACE	. 62
B.4.	CONCLUSION PARTIELLE	. 62

C. PARAMETRES LIES AUX POLLUANTS
C.1. LE FACTEUR DE RETARD
C.2. LA CONCENTRATION EN POLLUANT
C.3. LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE
D. MODELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANT
D.1. PREDOMINANCE DES PHENOMENES MIS EN JEU 67
D.2. SOLUTION DU MODELE POUR LES DEUX METHODES 69
D.3. INTERCOMPARAISONS ET VALIDATION DES MODELES
E. ETUDE COMPARATIVE72
CONCLUSION ET PERSPECTIVES
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ANNEXE 1 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION ANALYTIQUE SUR MATLAB I
ANNEXE 2 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION NUMERIQUE SUR MATLAB II

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La concentration $C(x, t)$ en fonction de x à $t = 2,5$ h	3
Figure 2 : La concentration $C(x, t)$ en fonction de x à $t = 5 h$	3
Figure 3 : Solution numérique à gauche et analytique à droite	4
Figure 4 : <i>Etat de la pollution à t</i> = 1 <i>h</i>	5
Figure 5 : <i>Etat de la pollution à t</i> = 3 <i>h</i>	5
Figure 6 : Concentration en arsenic après 40 ans	8
Figure 7 : Cycle de l'eau	11
Figure 8 : <i>Nappe libre</i>	12
Figure 9 : Nappe captive	12
Figure 10 : Liste des 16 HAP prioritaires comme polluants dangereux	17
Figure 11 : Phénomène de dispersion à l'échelle des pores	21
Figure 12 : Isothermes de sorptions les plus rencontrées	24
Figure 13 : Carte hydrogéologique de la zone d'étude	
Figure 14 : Principe du dosage du DCO	35
Figure 15 : Situation du problème	47
Figure 16 : Solution des modèles	70

LISTE DES PHOTOS

Photo 1 : Carte de prélèvement des eaux souterraines dans Wadi Bani Malik	7
Photo 2 : Vue aérienne du site étudié (Google Maps le 14/03/2019)	
Photo 3 : Carottage de sol	
Photo 4 : Méthode de quartage des échantillons de sol	31
Photo 5 : Prises d'échantillonnage de la nappe phréatique	
Photo 6 : Localisation des points d'échantillonnage des eaux souterraines	
Photo 7 : Appareil de mesure de la Demande Biochimique en Oxygène	34
Photo 8 : Appareillage et mesure du DCO	
Photo 9 : Extraction des huiles et graisses dans les eaux	
Photo 10 : Séchage des échantillons de sol	
Photo 11 : Mesure de la texture du sol	
Photo 12 : Exemple de Tamis à 35 mesh	39
Photo 13 : Cylindre avec sol	40
Photo 14 : Réactifs utilisées et matériels de dosage du carbone organique	
Photo 15 : Relevé piézométrique	
Photo 16 : Système de détermination de la porosité efficace	45

LISTE DES TABLEAUX

Fableau 1 : Tableau de comparaison entre le modèle et les concentrations en Arsenic				
observées dans 6 puits	8			
Tableau 2 : Les sources de pollution en général	15			
Tableau 3 : Liste des 16 HAP prioritaires de l'US-EPA et leurs propriétés physico-ch	imiques			
	18			
Tableau 4 : Echantillonnages effectués sur site				
Tableau 6 : Résultats d'analyse texturale				
Tableau 7 : Résultats d'analyse granulométrique				
Tableau 8 : Résultat d'analyse de la densité apparente sèche	58			
Tableau 9 : Résultats d'analyse de la densité réelle	59			
Tableau 10 : Résultats d'analyse de la fraction en carbone organique	60			
Tableau 11 : Caractéristique du sol étudié	60			
Tableau 12 : Paramètres intrinsèques de la nappe	61			
Tableau 13 : Résultats des relevés piézométriques	61			
Tableau 14 : Résultats d'analyse de la porosité efficace				
Tableau 15 : Paramètres hydrodynamiques de l'aquifère	63			
Tableau 16 : Données reçues concernant l'état de pollution	63			
Tableau 17 : Concentration en HAP dans les différents points de prélèvement	64			
Tableau 18 : Résultats d'analyse de la température des eaux souterraines	65			
Tableau 19 : Valeur de la viscosité de l'eau en fonction de la température	65			
Tableau 20 : Valeurs de la diffusion moléculaire dans l'eau des HAP détectés	66			
Tableau 21 : Nombre de Péclet pour chaque HAP détecté	67			
Tableau 22 : Donnée récoltée concernant les HAP	68			
Tableau 23 : Tableau d'intercomparaison des résultats	71			
Tableau 24 : Tableau de comparaison de notre modèle et celui de A.Saleem et al	72			

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION ANALYTIQUE SUR MATLAB ... I ANNEXE 2 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION NUMERIQUE SUR MATLAB ... II

LISTE DES ABREVIATIONS

1D : 1 Dimension
BTCS : Backward in Time Centered in Space
DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours
DCO : Demande Chimique en Oxygène
GRT : Galana Raffinerie Terminal
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MATLAB : Matrix Laboratory
pH : Potentiel en Hydrogène
QHSE : Qualité Hygiène Sécurité Environnement
RSME : Root Mean Square Error
SA : Société Anonyme

t : temps

GLOSSAIRES

 Aquifère
 : Formation hydrogéologique perméable permettant l'écoulement significatif d'une nappe d'eau souterraine et le captage de quantités d'eau appréciables, par des moyens économiques

 Substratum
 : Formation géologique imperméable limitant la nappe depuis le bas

 Dévelopmement
 : Approximation d'une fonction continue et dérivable per une

<u>Développement</u> : Approximation d'une fonction continue et dérivable par une

<u>de Taylor</u> série de polynôme

NOTATIONS UTILISÉES

- λ : Constante de dégradation
- C^{*}_{max} : Concentration en polluant maximal sorbée sur la matrice solide
- K₁: Constante de Langmuïr
- A_e : Section
- C_{EA} : Concentration en accepteur d'électron
- C_{ED} : Concentration en donneur d'électron

D_h : Coefficient de dispersion hydrodynamique

- J_d : Flux diffusif
- K_{EA} : Constante de demi-saturation en accepteur d'électron
- *K_{ED}* : Constante de demi-saturation en donneur d'électron
- T° : Température
- \overline{grad} : Opérateur gradient
- v_e : Vitesse d'écoulement réelle de la nappe
- ρ_{app} : Densité sèche apparente
- ρ_r : Densité réelle
- [L] : Unité de longueur
- [M] : Unité de masse
- [T] : Unité de temps
- C : Concentration en polluant
- C^{*}: Concentration en polluant sorbée sur la matrice solide
- D_e: Coefficient de diffusion effective
- f_{OC} : Fraction en carbone organique
- H : Charge hydraulique
- J_c : Flux convectif
- K_d: Coefficient de partage sol-eau
- K_{fr} : Constante de Freundlich

- k_m : Constante de Michaëlis-Menten
- K_{OC}: Coefficient de partage carbone organique eau
- \mathcal{L} : Transformé de Laplace
- p : Variable de Laplace
- Pe : Nombre de Péclet
- Q : Débit volumique
- T : temps de demi-vie
- V : Vitesse de Darcy
- α_L : Coefficient de dispersion longitudinale
- Δ : Opérateur Laplacien
- θ : Porosité totale
- θ_e : Porosité efficace
- D : Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau
- K : Conductivité hydraulique à saturation
- R : Facteur de retard
- *i* : Gradient hydraulique
- τ : Tortuosité



xii

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, les études environnementales montrent une croissance perpétuelle des activités humaines ainsi que les besoins qui s'y affèrent, avec en parallèle une pollution assez flagrante. Les industries et l'agriculture représentent les sources de pollution de grande envergure. De ce fait, l'environnement présente une concentration anormale de composé ayant des risques de toxicités élevés pour le milieu tel que l'utilisation abusive des engrais et des pesticides ou encore l'utilisation des énergies primaires. La conséquence de tel scénario est la pollution de l'air, du sol et plus important de l'eau.

Ce même problème existe à Madagascar à cause de l'essor industriel existant ces dernières années. Le captage des eaux souterraines représentant un pourcentage élevé pour l'approvisionnement en eaux est sujet actuellement à une pollution sévère surtout sur les côtes littorales où la nappe est de faible profondeur [1] [2]. Particulièrement, la Société Galana Raffinerie Terminale (GRT) siégeant sur la côte Est de Madagascar où des antécédents d'activité polluante successive ont été remarqués, est suspectée de polluer les eaux souterraines selon les habitants à proximité de cette dernière. Dans le cas de pollution accidentelle ou provoqué, les polluants migrent à travers la surface du sol, atteint le toit de la nappe et polluent l'eau souterraine suivant son écoulement.

L'objectif de cette étude est la modélisation du transport de polluant dans les eaux souterraines que l'on va appliquer aux hydrocarbures aromatiques polycycliques afin de prédire l'état de la pollution et appliquer des mesures de prévention. Pour celà, nous allons aborder :

- Dans la première partie, les synthèses bibliographiques concernant les travaux récents concernant la modélisation, les généralités sur le sol, l'hydrogéologie, les hydrocarbures, le transport de polluant et les équations régissant les phénomènes
- Dans la deuxième partie, les matériels et les méthodes utilisés où on décrit le site d'étude et les méthodes pour construire notre modèle à partir des données du site comme les propriétés hydrodynamiques de l'aquifère, les caractéristiques du polluant, la position du problème et les méthodes pour résoudre notre modèle mathématique
- Et pour finir les résultats et interprétations avec l'étude comparative.

PARTIE I SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

A. TRAVAUX RECENTS CONCERNANTS LA MODELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANT DANS LES EAUX SOUTERRAINES

La modélisation a connu un essor considérable notamment pour la simulation du transport de polluant. Divers auteurs ont proposé des modèles mathématiques de types mécanistes à l'aide d'équation différentielle établie suivant les phénomènes considérés soit en déterminant la solution exacte, soit en effectuant un analyse numérique à l'aide d'un logiciel de calcul adéquat.

* Shubham J. *et al* en 2016 ont résolu l'équation de convection-diffusion à l'aide de la méthode des différences finies en utilisant les polynômes de Chebysev [3]. Elles sont définies par

$$U_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C$$
$$C = C_0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ pour } x = 0$$
$$C = 0 \text{ pour } x = L$$

La solution analytique pour la comparaison est

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - 2exp\left[\frac{Vx}{2D} - \frac{V^2t}{4D}\right] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\beta_i \sin\left(\frac{\beta_i x}{L}\right) exp\left(\frac{\beta_i^2 Dt}{L^2}\right)}{\beta_i + \left(\frac{VL}{2D}\right)^2 + \left(\frac{VL}{2D}\right)} \right\}$$

La longueur du domaine est de L = 12 km, V = 0,6 inch/j, D = 0,6 inch²/j, λ = 0,693/t_{1/2} et C₀ = 1,0 mg/L. D'où l'obtention de la figure 1 pour un temps t = 2,5 h et de la figure 2 pour un temps t = 5 h.



Figure 1 : La concentration C(x, t) en fonction de x à t = 2,5 h



Figure 2 : La concentration C(x, t) en fonction de x à t = 5 h

D'après la figure 1 et la figure 2, l'utilisation des polynômes de Chebyshev ont montré une concordance assez forte entre les deux solutions dans le cas d'un système de longueur fini et de condition aux limites du premier type

* Lingyu Li et Zhe Yin en 2017 ont modélisé l'infiltration d'eaux usées dans l'eau souterraine d'une fuite d'un bassin d'une usine de papeterie en utilisant un modèle bidimensionnelle suivant l'équation de convection-diffusion [4]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (0 < x < +\infty, t > 0), t > 0$$

$$C(x, y, 0) = 0, (x, y) \neq (0, 0)$$
$$\iint_{-\infty}^{+\infty} n C dx dy = m$$

Pour cela, ils ont donné la solution analytique par la transformée de Laplace et la solution numérique par la méthode des différences finies suivant le schéma de Crank-Nicholson. La solution analytique obtenue est de la forme

$$C(x,t) = \frac{\frac{m}{n}}{4\pi t \sqrt{D_x D_y}} exp\left(-\frac{(x-\nu t)^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t}\right)$$

Les deux figures suivantes montrent les deux solutions avec un temps de simulation de T= 10h. La longueur du domaine considéré suivant x et y sont $L_x = L_y = 20$, le maillage du domaine est $M_1 = M_2 = 40$ et le maillage temporelle s'est fait au nombre de N = 100. Les coefficients de dispersion $D_x = D_y = 1$, m = n = 1, et la vitesse d'écoulement v = 0,1.



Figure 3 : Solution numérique à gauche et analytique à droite

.Les deux solutions ont montré une bonne concordance et la fiabilité de la méthode de Crank-Nicholson est élevée étant donné qu'elle s'agit d'un schéma implicite inconditionnellement stable. Une visualisation dynamique a été possible grâce au logiciel ArcGIS. La figure 4 montre l'état de la pollution pour un temps t = 1 h et la figure 5 montre celle pour un temps t = 3 h.



Figure 4 : *Etat de la pollution à t* = 1 h



Figure 5 : *Etat de la pollution à t* = 3 h

* Hassan A.Saleem *et al* en 2019 ont effectué la modélisation du transport de polluant dans la nappe phréatique de la région de Wadi Bani Malik dont le lac Al-Musk a servi de site de décharge pour la ville de Jeddah qui se trouve à l'Ouest de l'Arabie Saoudite [5]. En particulier, le lac Al-Musk asséché qui se trouve en amont de la ville sert de centre de

traitement de déchet contamine sévèrement la nappe phréatique d'après des investigations faites précédemment. Cette région est dominée géologiquement par des dépôts quaternaires en majorité, des granodiorites localisé à l'extrême Est. De Quartz diorite en majorité à l'Ouest et du Hornblende tonalite.

Pour le modèle du transport, l'équation de convection-diffusion sans interaction du polluant avec la matrice rocheuse considéré est un modèle monodimensionnel pour uniformiser le modèle.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (\mathbf{D}\nabla \mathbf{C} - \mathbf{v}\mathbf{C}) + \mathbf{q}$$

 $D\nabla C$ est le terme diffusif et dispersif, vC est le terme convectif et q représente les termes sources et/ou puits. La résolution numérique s'est fait par la méthode des différences finies, schéma centré dans l'espace et régressif dans le temps (BTCS). Soit

$$-\left[2\left(\frac{Cr}{Pe}\right)+Cr\right]C(i-1,n+1)+2\left[1+2\left(\frac{Cr}{Pe}\right)\right]C(i,n+1) + \left[Cr-2\left(\frac{Cr}{Pe}\right)\right]C(i+1,n+1) = 2C(i,n)$$

 $Cr = \frac{v_x \Delta t}{\Delta x}$ représente le nombre de Courant $Pe = \frac{v_x \Delta t}{D^*}$ représente le nombre de Péclet

 Δt est l'incrément temporel, v_x est la vitesse d'écoulement, Δx est le pas d'espace et D^* est le terme de diffusion.

Pour ce modèle monodimensionnel, le domaine considéré a une longueur L = 40 km discrétisé avec un pas d'espace $\Delta x = 317,46$ m dont la source est localisée à 10,47 km du domaine. Le temps de simulation est compris entre t = 0 et le temps final T.

En effectuant les discrétisations de l'équation, de l'espace et du temps, le modèle devient

$$x_j = j\Delta x$$
, $j = 0, 1, 2 \dots, N$ et $t_n = n\Delta t$, $n = 0, 1, 2, \dots, M$

Les conditions initiales et les conditions limites sont

- C(0,t) = 0
- $C(x_c, t) = f(x)$
- C(L,t) = 0
- C(x,0) = g(x)

$$\{A\}\{C\} = \{f\}$$

$$A = \begin{pmatrix} d_{1,1} & b_{1,2} & 0 & \cdots & \cdots & 0\\ a_{2,1} & d_{2,2} & \ddots & 0 & \cdots & M\\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & M\\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & M\\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{N-1n,M}\\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & a_{N,M-1} & d_{N,M} \end{pmatrix}$$

Les coefficients composants cette matrice tridiagonale sont

$$a_{i} = -\left[2\left(\frac{Cr}{Pe}\right) + Cr\right], b_{i} = \left[Cr - 2\left(\frac{Cr}{Pe}\right)\right] et d_{i} = 2\left[1 + 2\left(\frac{Cr}{Pe}\right)\right]$$
$$C = \begin{pmatrix} C_{2}^{n+1} \\ M \\ \vdots \\ M \\ C_{N-1}^{n+1} \end{pmatrix} et f = \begin{pmatrix} C_{1}^{n} \\ M \\ \vdots \\ M \\ C_{N}^{n} \end{pmatrix}$$

Principalement, le modèle fut appliqué au cas de l'arsenic avec $D = 8 \text{ m}^2.j^{-1}$, $v = 0,15 \text{ m.j}^{-1}$, $\Delta x = 317,46 \text{ m}$, $\Delta t = 365 \text{ j}$, T = 40 ans = 14600 j et une concentration à la source de 5,5 mg.L⁻¹. Les résultats ont été comparés avec la solution analytique

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4t+1}} exp\left(\frac{(x-1-vt)^2}{D(4t+1)}\right)$$

La validité du modèle s'est fait par comparaison entre l'analyse de l'arsenic dans des échantillons d'eaux prélevés dans différentes puits de la région d'après la carte suivante.



Photo 1 : Carte de prélèvement des eaux souterraines dans Wadi Bani Malik

Les résultats ont montré qu'aux bouts de 40 ans l'Arsenic migre à environ 16 km et que 30% de la concentration sera soumise à une dilution. Parmi les points de prélèvements, les puits 1, 2, 4, 5 et 6 sont les puits où ils ont détectés la présence de polluant parmi les autres.



C(x, t) à t = 40 ans

Figure 6 : Concentration en arsenic après 40 ans

La comparaison des mesures et celles du modèle a été effectuées dans le tableau 1 en calculant le coefficient de corrélation et l'erreur quadratique moyenne

Tableau 1 : Tableau de comparaison entre le modèle et les concentrations en Arsenicobservées dans 6 puits

Index	Observé	Modèle	
7	4,85	5,5	
6	5,76	3,7	
5	9,64	12,4	
4	5,78	3,1	
2	3,3	2	
1	2,19	3,1	
Facteur de corrélation	0,86		
RMSE	0,2		

En comparant les concentrations prédites par le modèle et celles des puits, elle présente un facteur de corrélation de 86 % et une erreur quadratique moyenne de 0,2mg.L⁻¹. Cependant, il est difficile de déterminer avec précision le changement en temps réel de la concentration parce qu'entre 2000 et 2011, la pollution était considéré comme une source continue, mais après cela, l'élimination des eaux usées du lac Al-Musk est devenu une source discontinue.

B. GENERALITES SUR LE SOL

B.1. DEFINITIONS

- * Appelé aussi couverture pédologique, elle représente la couche de terre meuble, peu épaisse et recouvrant une grande partie des continents.
- * Le sol est un milieu vivant et dynamique qui permet l'existence de la vie végétale et animale. Son rôle est d'assurer la vie en tant que source de nourriture, matière première et contribue, avec la végétation et le climat, à régler le cycle hydrologique et à influencer sur la qualité des eaux [6]
- * Le sol est une pellicule d'altération recouvrant une roche formé d'une fraction minérale et de matière organique ou humus. Sa genèse commence à partir de la roche puis évolue sous l'action du climat et de la végétation au fil du temps.

Suivant les spécialistes, la définition du sol varie mais dans notre étude, celui de Moscowicz P. *et al* nous incite le plus du fait de l'approche physico-chimique concernant l'eau et ses interactions avec le sol dans la tranche superficielle

B.2. LES FONCTIONS DU SOL

Le sol assure trois fonctions

B.1.1. Une fonction biologique

Le sol sert d'abri aux espèces animales et végétales. En plus, plusieurs cycles biologiques incluent le sol comme le cycle de l'eau qui est essentielle à sa propre construction.

B.1.2. Une fonction alimentaire

Le sol produit et contient tous les éléments nécessaires à la vie telle que Na, K, Fe, N, CO₂, eau, air. En les accumulant, il peut les mettre à la disposition des plantes et des animaux.

B.1.3. Une fonction d'échange et de filtre

C'est un milieu poreux traversé en permanence par des flux hydriques et gazeux: l'eau des puits et des sources a préalablement traversé le sol pour être stocké en profondeur.

B.3. LA RELATION ENTRE L'EAU ET LE SOL

Elle se compose de deux zones :

- La zone non-saturée subdivisée en trois zone lui-même. Une partie la plus proche de l'air libre est la zone d'évaporation et d'évapotranspiration, une partie où le transfert d'eau par infiltration dite zone de transition et une partie où l'eau est retenue par capillarité dite frange capillaire. En général, cette appellation est due au fait que les interstices sont partiellement occupées par l'eau et le reste par l'air
- La zone saturée où l'eau occupe totalement les milieux vides présents dans le sol.
 Dans ce cas, nous sommes en présence d'une aquifère.

B.4. CARACTERISTIQUES DU SOL

Pour l'étude du sol, les caractéristiques liées à l'infiltration d'eau en surface ainsi qu'aux polluants lessivés sont la granulométrie, la porosité, la perméabilité ainsi que la fraction en matière organique.

- La granulométrie caractérise deux propriétés du sol : la répartition des particules par leurs dimensions et l'appréciation de la texture.
- La porosité exprime le pourcentage de vide existant dans le sol. Plus celle-ci est grande, plus le sol est poreux.
- La perméabilité défini la capacité du sol à laisser passer l'eau en écoulement. Elle est étroitement liée à la porosité et à la granulométrie.
- La fraction en matière organique donne la matière organique présent dans le sol. Son rôle assure l'adsorption des composés organiques qui se lient à eux par des interactions hydrophobes.

C. GENERALITES SUR L'HYDROGEOLOGIE

Les ressources en eaux représentent l'ensemble des eaux accessibles comme ressource c'està-dire utile pour l'homme et pour l'écosystème. Selon l'estimation par Cirad-Gret en 2012, 97,4 % représente les océans, 0,009% représente l'atmosphère, 1,96% les glaciers, 0,6% représente les nappes souterraines, 0,015% représente les lacs et les rivières et les eaux du sol représentent 0,005%.

Durant son cycle, l'eau s'évapore sous l'effet du soleil puis elle se condense et forme les nuages. Par suite elle retombe sous forme de pluie ou de neige selon le climat et rejoignent les cours d'eau, les océans et les mers ou bien s'infiltre dans les nappes et les rivières

souterraines. Notre étude se concentre uniquement sur les milieux souterrains c'est-à-dire les nappes. La figure 7 illustre le cycle de l'eau en général



Figure 7 : Cycle de l'eau

C.1. AQUIFERES

Selon le type de terrain, on distingue trois grands types selon leurs capacités à laisser passer l'eau :

- Les terrains semi-perméables où l'eau circule librement
- Les terrains imperméables
- Les terrains aquifères où l'eau circule librement

C.1.1. Aquifère à nappe libre

Il s'agit de la configuration la plus courante en nappe superficielle. La formation aquifère n'est pas saturée sur toute son épaisseur. En effet, il existe entre la surface de la nappe et la surface du sol une zone de terrain non-saturé contenant de l'air, Le niveau supérieur de la nappe est appelé niveau piézométrique se trouvant sous le niveau du sol.



Figure 8 : Nappe libre

C.1.2. Aquifère à nappe captive

Dans cette configuration l'aquifère est saturé sur toute son épaisseur. Elle est limité vers le haut par une couche imperméable comme de l'argile ou semi-perméable. Le niveau piézométrique diffère de celui de la nappe libre sauf en cas de forage.



Figure 9 : Nappe captive

C.1.3. Autres types de nappes

Il existe aussi d'autres types de nappe autre que ceux cités précédemment

• Les nappes alluvionnaires qui se dressent aux alentours d'un fleuve ou d'une rivière, où un échange permanent de flux d'eau s'effectue. • Les nappes perchées qui sont en générale temporaire, et localisée, résultant de l'interception de l'eau de percolation par un horizon peu perméable à faible étendue.

C.2. PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES ECOULEMENTS SOUTERRAINES

C.2.1. Gradient hydraulique

Le gradient hydraulique représente la différence de niveaux piézométrique entre deux points.

$$\vec{1} = \overline{grad}H$$

 \vec{i} : Direction et $\|\vec{i}\|$ l'intensité de l'écoulement.

(En effet, l'eau s'écoule des charges plus élevés vers les charges plus faibles)

H : Charge hydraulique

Dans le cas d'un écoulement uniforme, le gradient hydraulique est constant et vaut

$$i = \frac{H_A - H_B}{L}$$

H_A et H_B : Charges hydrauliques respectivement aux points A et B

L : distance entre le point A et B

C.2.2. Conductivité hydraulique

Elle se défini comme étant l'aptitude d'un réservoir à se laisser traverser par l'eau sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime aussi la résistance du milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse.

La notion de perméabilité a été découverte par Henry Darcy dans son ouvrage *les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Exprimant le Débit Q d'un fluide incompressible qui s'écoule en régime stationnaire au travers d'un milieu poreux de section A et de longueur L sous l'effet d'une charge hydraulique Δ H, la loi de Darcy s'écrit [7]

$$Q = K.A_e.\frac{\Delta H}{L}$$

Q : Débit volumique filtrant en $[L^3.T^{-1}]$

K : Conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité du milieu poreux en $[L.T^{-1}]$ dépendant du milieu poreux et du fluide

 A_e : Section [L²]

 $\Delta H/L$: Gradient hydraulique

On définit aussi la vitesse de Darcy par

 $V = K \times i$

La loi de Darcy doit respecter quatre conditions strictes : la continuité, l'isotropie, l'homogénéité du réservoir et l'écoulement laminaire.

D. LA POLLUTION

D.1. DEFINITION

La pollution se défini comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature. *[Comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement (1965)]*

D.2. ORIGINE DE LA POLLUTION

Les sources de pollution peuvent être de natures différentes mais principalement, elles résultent des activités industrielles et agricoles.

L'urbanisation accélérée des pays industrialisés a eu pour effet une multiplication des sources de contamination de l'environnement. L'expansion considérable de la production industrielle a engendré des masses énormes de déchets minéraux ou organiques, biodégradables ou non, parfois très toxiques. La pollution des sols va généralement provenir des xénobiotiques alors que pour la pollution de la ressource en eau, on a une forte composante microbiologique couplée aux xénobiotiques. Le tableau de 2 de la page 15 regroupe les sources de pollution en général

Tableau 2 : Les sources de pollution en général

Source de pollution	Polluants	
Epandage de boue d'épurations urbaines ou industrielles, de lisier	Nitrates, phosphates, métaux lourds	
Utilisation de pesticides, herbicides	Molécules plus ou moins persistantes	
Industrie	Métaux lourds, hydrocarbures, solvants, acides, goudrons, substances radioactives	
Pollution atmosphérique urbaine ou industrielle	Métaux lourds, dioxine, acides	
Station-service, dépôt d'hydrocarbures	Hydrocarbures, métaux lourds	
Hydrocarbures et décharges	Métaux lourds, microorganisme, acides, produits chimiques divers	

Les industries sont en grande parties responsables de la pollution. Les polluants libérés dans l'environnement dépendent notamment des activités qui s'y affèrent. L'autre source importante de pollution est l'agriculture qui utilise souvent les pesticides.

E. GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES

E.1. DEFINITION

Les hydrocarbures sont des composés organiques provenant de la distillation du pétrole brute, ils sont essentiellement composés d'atome de carbone C et d'hydrogène H et possédant une formule brute de type C_nH_m , où n et m sont deux entiers naturels. Les hydrocarbures regroupent différents produits pétroliers comme le pétrole brut, le pétrole raffiné, le kérosène, l'essence, les lubrifiants et les huiles moteurs. Les composés, dont les atomes de carbone sont reliés uniquement par des liaisons simples et portent des atomes d'hydrogène, sont dits hydrocarbures saturés. Dans le cas contraire, s'il y a une double ou triple liaison, ils sont appelés hydrocarbures insaturés. Ainsi, les hydrocarbures dont la chaîne se replie sur ellemême, sont nommés cycliques. On distingue deux types de familles [8]:

 Les hydrocarbures aliphatiques constitués de chaines linéaires ou ramifiées comprenant au minimum cinq atomes de carbone, caractérisés par un point d'ébullition compris entre l'intervalle 35°C à 490°C • Les hydrocarbures aromatiques monocycliques et polycycliques possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques par exemple le benzène, le naphtalène ...

E.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques [9]

Ce sont des produits pétroliers composés de groupe des molécules organiques à chaîne carbonée linéaire ou ramifiée. Les hydrocarbures aliphatiques englobent tous les hydrocarbures acycliques chimique saturés et insaturés tels que les alcanes, les alcènes, les alcynes et, ses dérivés.

E.1.2. Les hydrocarbures aromatiques [9]

Les hydrocarbures aromatiques sont des produits pétroliers spécifiques composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils regroupent tous les composés possédant un ou plusieurs cycles benzéniques. Le plus simple est le benzène de formule brute C_6H_6 . Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides, volatils à température ambiante. Ils sont souvent incolores, peu solubles dans l'eau mais miscibles à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales ou animales. Ils sont tous inflammables.

E.2. ORIGINE DES HYDROCARBURES

Il est bien connu que la principale source actuelle d'hydrocarbures est le pétrole brut. La seconde est le charbon dont l'importance autrefois primordiale dans le domaine de l'énergie et de la chimie a décru au détriment de la première. Les gaz naturels que l'on peut rattacher au pétrole brut par leur origine géologique constituent eux aussi une ressource importante en hydrocarbures.

- Le pétrole brut : provenant de la dégradation thermique des sédiments pendant l'enfouissement des sédiments il y a plusieurs centaines de millions d'année notamment les minuscules organismes aquatiques comme les planctons et les microorganismes. Comme les hydrocarbures sont souvent légers et soumis à de forte pression.
- Le gaz naturel : essentiellement composé de méthane donc d'hydrocarbure saturé issu de la désagrégation d'anciens organismes vivants. On peut citer par exemple les gaz conventionnel non-associé et associé, les gaz de schiste, de charbon ou biogénique ...

E.3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP sont une sous-famille d'hydrocarbures aromatiques, c'est-à-dire les molécules constituées d'atomes de carbones et d'hydrogène mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés [10]. Parmi une liste de 129 polluants crée par l'US-EPA, seize sont retenus comme polluants prioritaires, du à leur présence fréquent dans les eaux [11]. Ils sont constitués de cycles aromatiques accolés en nombre croissant allant de deux cycles pour le naphtalène jusqu'à six cycles pour le

Benzo[g,h,i]pérylène, l'agencement des cycles pouvant être linéaire, angulaire ou groupé. Parmi ces HAP, on distingue parfois ceux à bas poids moléculaire (deux et trois cycles) de ceux à haut poids moléculaire (quatre cycles et plus) >200 g/mol.



Figure 10 : Liste des 16 HAP prioritaires comme polluants dangereux [12]

E.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des HAP

Le tableau 3 de la page 18 montre quelques propriétés des 16 HAP classés prioritaires selon l'US-EPA et dont les toxicités sont assez connues

НАР	Nombre de cycle	Masse molaire en g/mol	Solubilité maximale en µg/L	Hydrophobie log K _{ow}
Naphtalène	2	128,2	30000	3,35
Acénaphtalène	3	152,2	3930	4,07
Acénaphtène	3	154,2	3470	3,92
Fluorène	3	166,2	1980	4,18
Phénantrène	3	175,2	1290	4,52
Anthracène	3	178,2	70	5,54
Fluoranthène	4	202	260	5,22
Pyrène	4	202	140	5,18
Chrysène	4	228,2	2	5,79
Benzo[a]anthracène	4	228,2	14	5,61
Benzo[a]pyrène	5	252	3,8	5,98
Benzo[b]fluoranthène	5	252	1,2	6,57
Benzo[k]fluoranthène	5	252	0,6	6,84
Benzo[g,h,i]pérylène	5	276	0,1	7,23
Indéno[1,2,3,c,d]pyrène	6	276	0,3	7,66
Dibenzo[a,h]anthracène	6	278	0,5	5,97

Tableau 3 : Liste des 16 HAP prioritaires de l'US-EPA et leurs propriétés physico-chimiques

E.3.2. Origines des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques proviennent de la combustion incomplète des matières organiques carbonées [13]. Les formations des HAP sont, d'une part, d'origines pyrolytiques c'est à dire par combustion, majoritairement de source anthropique, mais aussi des feux naturels et des éruptions volcaniques [14], et d'autre part, d'origine diagénétique et, enfin, d'origine pétrogénique. A noter que la source primordiale des HAP dans l'environnement est d'origine pyrolytique anthropique [10]. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques pyrolytiques sont générés par des processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température. Les mécanismes de leur formation font intervenir la

production de radicaux libres, par pyrolyse à haute température (supérieure à 500°C) de la matière fossile comme le pétrole ou le fioul dans des conditions anaérobiques. Les HAP d'origine pyrolytique proviennent de la combustion du carburant automobile surtout le diesel [15], de la combustion domestique, de la production industrielle telle que les aciéries, les alumineries et de la production d'énergie comme les centrales électriques utilisant le pétrole ou le charbon de bois [16]

E.3.3. Toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP représentent un véritable danger pour l'environnement et la santé humaine. Cette toxicité est surtout liée à l'hydrophobicité, dans le cas où leur concentration et leur mobilité sont importantes dans le corps humain. Parmi les HAP, le benzo(a)pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène sont cancérigènes. En effet, la toxicité d'une molécule d'HAP est différente lorsqu'elle est seule ou en mélange, il y a donc une toxicité plus élevée du fluorène lorsqu'il est en mélange avec du phénanthrène [17]. Dans l'organisme, les HAP deviennent toxiques après oxydation enzymatique, laquelle conduit à la formation des métabolites électrophiles solubles. Les métabolites, à leur tour, forment des adduits sur les acides nucléiques ARN, ADN et sur les protéines et provoquent une perturbation sur le mécanisme de division cellulaire et à la formation de tumeurs [18].

F. TRANSPORT DE POLLUANT

Les mécanismes de transport de polluant sont régis par de nombreux phénomènes qui sont principalement lié à l'écoulement de l'eau souterraine en milieu poreux. Suivant les études déjà effectué par certains auteurs, les principaux phénomènes liés à celle-ci sont : la convection, la diffusion moléculaire, la dispersion cinématique, la sorption et la biodégradation. [7] [19] [20].

F.1. LA CONVECTION

Encore appelé advection, elle se défini par le transport des composés dissous suivant l'écoulement du fluide porteur dans un milieu poreux saturé. Lors de ce transport, le flux unidirectionnel est le produit de la quantité d'eau qui circule par la concentration du soluté dissous. Elle est régie par l'équation de continuité

$$J_C = \theta_e.v.C$$

$$\frac{dC}{dt} + v. \overline{grad}C = 0$$

Où θ_e représente la porosité efficace ou encore la porosité effective, C la concentration en composé dissous et v la vitesse d'écoulement de l'eau (en page 13)

F.2. LA DIFFUSION MOLECULAIRE

Ce type de phénomène se produit lorsqu'il existe un gradient de concentration c'est-à-dire une zone à forte concentration en composé dissous et une autre zone à faible concentration même si il n'y a pas d'écoulement. Principalement, la loi de Fick décrit mathématiquement ce phénomène par

$$J_d = -D. \overrightarrow{grad}C$$

 J_d : Flux massique par unité de section, par unité de temps $[M.L^{-2}.T^{-1}]$

D : Coefficient de diffusion $[L^2.T^{-1}]$

C : Concentration en soluté [M.L⁻³]

 $\overrightarrow{grad}C$: Gradient de concentration [M.L⁻³.L⁻¹]

Cette expression n'est valable que pour des régimes permanents alors que dans le cas contraire, le flux varie par rapport à la distance et que la concentration varie par rapport au temps t, nous avons

$$\overrightarrow{grad}J_d = -\frac{\partial C}{\partial t}$$

En introduisant cette expression dans la loi de Fick, cette dernière devient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C$$

Δ est l'opérateur Laplacien

On note cependant que le chemin parcouru par le composé est différent de celui à l'eau libre. En effet, il faut prendre en considération la tortuosité du chemin parcourue en définissant un coefficient τ

$$D_e = \tau . D$$

 D_e : coefficient de diffusion effective (L^2 .T⁻¹)

 τ représente la tortuosité dont la valeur est le rapport entre le chemin parcourue en ligne droite et celui réellement parcouru. Millington et Quirck [21] ont établi une relation qui relie la tortuosité à la porosité totale de l'aquifère, elle se défini pour une aquifère donnée par

$$\tau = \frac{\theta^{\frac{10}{3}}}{\theta^2} = \theta^{\frac{4}{3}}$$

 θ : Porosité totale []

F.3. LA DISPERSION MECANIQUE OU DISPERSION CINEMATIQUE La dispersion cinématique est la conséquence de l'hétérogénéité des directions et des vitesses locales d'écoulement au sein d'un milieu poreux. Comme le mécanisme de convection, cette dispersion cinématique n'existe pas en l'absence de mouvement du fluide à l'échelle macroscopique



Figure 11 : Phénomène de dispersion à l'échelle des pores

Ces différentes vitesses de l'eau permettent le mélange des solutés en solution. Ce mélange est appelé dispersion mécanique. La dispersion qui se fait selon l'axe de l'écoulement est appelée dispersion longitudinale. Celle qui est normale à l'écoulement est appelée dispersion transversale. Le mécanisme de dispersion a été caractérisé par un coefficient de dispersion mécanique noté α multiplié par v la vitesse d'écoulement de l'eau à travers le milieu

Dispersion mécanique = α .v

En considérant un champ de vitesse à trois dimension dans un aquifère, on observe trois type de coefficient

• Un coefficient de dispersion longitudinale α_L dont la valeur est le $1/10^{em}$ de la longueur du panache de polluant ou de l'observation

- Un coefficient de dispersion transversale dirigé sur les côtés et vers le bas : 1/100^{eme} de la longueur du panache ou de l'observation
- Un coefficient de dispersion vertical dirigé vers le haut : très faible

En définitive, seul le coefficient de dispersion longitudinale est considéré vu que les autres sont négligeables.

La dispersion mécanique ne peut être séparé de la diffusion moléculaire, ce qui définit un autre phénomène appelé dispersion hydrodynamique dont le coefficient est la somme du coefficient de dispersion mécanique et celui de la diffusion moléculaire [22]

$$D_h = (\alpha. v) + (\tau. D)$$

 D_h : Coefficient de dispersion hydrodynamique [L².T⁻¹]

v : Vitesse d'écoulement de l'eau souterraine $[L.T^{-1}]$

 τ : Tortuosité []

D : Coefficient de diffusion moléculaire $[L^2.T^{-1}]$

L'approche hydrodispersive est régie par un nombre adimensionnel qu'on appelle le nombre de Péclet. Ce nombre donne la zone de prédominance entre la diffusion et la dispersion mécanique et s'exprime par

$$Pe = \frac{v.L}{D}$$

Pe : Nombre de Péclet []

v : Vitesse d'écoulement de l'eau souterraine [L.T⁻¹]

L : longueur du panache [L]

D : Coefficient de Diffusion $[L^2.T^{-1}]$

- Pour un nombre de Péclet inférieur à 0,1 ; la diffusion est prédominante
- Pour un nombre de Péclet compris entre 0,1 et 10 ; la diffusion et la dispersion coexistent
- Pour un nombre de Péclet entre 10 et 10⁵ environ ; la dispersion mécanique est prédominante avec la convection
- Pour un nombre de Péclet bien au-delà, la loi de Darcy est invalide

F.4. LA SORPTION

Le processus de sorption sur un matériau poreux comme le sol comprend l'adsorption, la chimisorption, l'absorption et l'échange d'ion. L'adsorption englobe les processus par

lesquels un soluté est lié à la surface d'un solide. Par exemple, un cation peut être attiré vers une région proche d'une surface argilo-minérale chargée négativement et s'y lier par des forces électrostatiques ; c'est la fixation par échange de cation.

La chimisorption apparaît quand le soluté est incorporé sur le sol par réaction chimique. L'absorption intervient quand les particules poreuses de l'aquifère permettent au soluté, sa diffusion intra particulaire puis sa sorption sur les surfaces intérieures des particules. Dans notre cas, nous ne tenterons pas de différencier ces phénomènes, nous engloberons dans le terme de sorption l'ensemble des processus cité ci-dessus. Le processus, par lequel un contaminant se distribue entre la phase solide et la phase liquide, est appelé partage. [23]

In situ, si le processus de sorption est rapide par rapport à la vitesse d'écoulement de l'eau, la concentration sorbée sur le sol atteindra un équilibre local et le processus pourra être décrit par une isotherme de sorption à l'équilibre. Dans le cas inverse, où le soluté vis à vis de la surface solide sera dans un état de non équilibre local, il faudra utiliser un modèle de sorption décrivant cet état de non équilibre. On distingue trois types d'isotherme :

• L'isotherme linéaire où la concentration sorbée sur la matrice solide C^{*} est directement proportionnelle à la concentration du soluté en solution C

 $C^* = K_d. C$

K_d est le coefficient de partage sol-eau du soluté

• L'isotherme de Freundlich dont l'expression s'écrit

 $C^* = K_{fr}$. C^N où N est un réel positif

ette isotherme peut s'écrire sous la forme logarithmique

$$\text{Log } \text{C}^* = \log \text{K}_{\text{fr}} + \text{N} \log \text{C}$$

La représentation de l'équation est une droite de pente N et d'ordonnée à l'origine K_{fr} L'isotherme de Langmuir est une isotherme précise dont l'expression est une cinétique de potentiel de fixation. Elle permet de décrire des réactions de complexation de surface entre les espèces suivies et les sites activés du sol

$$C^* = \frac{K_l C^*_{max}C}{1 + K_l C}$$

La figure 12 montre la courbe de ces trois isothermes telle que l'axe des abscisses représente la concentration en polluant dissous tandis que celle en ordonnée représente la concentration sorbée sur la matrice solide



Figure 12 : Isothermes de sorptions les plus rencontrées [24]

En général, le phénomène de sorption induit un effet de retard dans le transport de polluant dissous dans le milieu aquifère. Particulièrement, le coefficient de partage sol-eau peut se déduire de la fraction en carbone organique de la matrice poreuse par la relation

$$K_d = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

Cette expression n'est valable que pour les composés organiques uniquement. [25] En tenant compte de ce phénomène, la sorption sera introduit dans l'équation par

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\rho_{app}}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t}$$

 ρ_{app} : Masse volumique sèche apparente [M.L⁻³]

 θ : Porosité totale []

K_d : Coefficient de distribution eau-sol, lié à l'adsorption []

- C: Concentration en polluant dans la nappe [M.L⁻³]
- C^* : Concentration en polluant adsorbé sur la matrice solide [M.L⁻³]
F.5. LA BIODEGRADATION

Le processus de biodégradation est un phénomène qui affecte la disparition des composés chimiques surtout ceux qui sont organiques. Les bactéries et les champignons sont les principaux acteurs de la biodégradation. Selon la structure des composés chimiques, chaque composé ne sera pas dégradé selon les mêmes paramètres car il se peut que certains soient persistants par rapport aux autres.

La biodégradation est un phénomène complexe. Or, différents modèles cinétiques peuvent décrire mathématiquement ce processus [26] [27] [28]

• Le modèle de premier ordre

La biodégradation est dans ce cas similaire à celle de la désintégration des composés radioactifs. En effet, on remarque une décroissance exponentielle de la substance polluante en résolvant l'équation différentielle [29] [30]

$$\frac{dC}{dt} = \lambda C$$

On en déduit dans ce cas une période de demi-vie T par biodégradation d'un composé organique relié à la constante de dégradation λ par

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

• Le modèle de réaction instantanée

Ce modèle est une amélioration de celui du premier ordre du fait de l'existence d'une limite de biodégradation par une relation entre les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons. Dans ce cas, la réaction de Michaelis - Menten est le modèle mathématique décrivant ce phénomène [31]

$$\frac{dC}{dt} = -k_m \frac{C_{ED}}{K_{ED} + C_{ED}} \frac{C_{EA}}{K_{EA} + C_{EA}}$$

k_m: Constante de Michaelis - Menten

C_{ED}: Concentration en donneur d'électron

C_{EA}: Concentration en accepteur d'électron

 K_{EA} et K_{ED} : Constante de demi-saturation respectivement en accepteur d'électron et donneur d'électron.

En supposant une quantité infiniment grande en accepteur d'électron, on obtient une expression simple de l'équation précédente [28]

$$\frac{dC}{dt} = -k_m \frac{C_{ED}}{K_{ED} + C_{ED}}$$

• Le modèle de Monod

Ce modèle est basé sur l'équation de Michaelis - Menten en prenant en compte le nombre de microorganismes adaptés à sa biodégradation. De ce fait, on considère deux paramètres pour l'équation : le nombre de population qu'on note B et la concentration en substrat C. Le bilan de masse relatif à cette dégradation est

$$C_0 + X_0 = C + X$$

Où X = q.B et X₀ = q.B₀.

On remarque que la population B augmente exponentiellement en fonction de la concentration en substrat dans le milieu alors q reste constant au cours du temps.

En premier lieu, on considère le taux d'évolution d'une population

$$\frac{dB}{dt} = \lambda B \ et \ \frac{dX}{dt} = \lambda X$$

Elle est introduite dans le coefficient λ selon Monod par l'expression

$$\lambda = \frac{\lambda_{max}C}{(C + K_m)}$$

Où λ_{max} est le taux maximal de dégradation du substrat et K_s est la constante de Monod. On obtient l'équation donnant la variation temporelle non-linéaire de la diminution du substrat [30] en tirant l'expression de X dans le bilan de masse

$$\frac{dC}{dt} = \lambda_{max} \frac{(C(C_0 + X_0 - C))}{C + K_S}$$

Cette équation donne la variation de la concentration en substrat temporellement.

En général, la biodégradation est introduite comme des termes puis dans l'équation de convection-diffusion d'un polluant.

F.6. EQUATION DE TRANSPORT DE POLLUANT

Si on considère chacun des phénomènes intervenants lors du mouvement, on obtient une équation

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{app}}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} = D_h \Delta C - v. \, \overrightarrow{grad} C - P + S$$

Cette équation représente l'équation de convection-diffusion [5] [4] lors d'un transport de polluant représenté dans l'espace. P représente les termes puits de l'équation qui est en général la biodégradation et S celui des sources. Pour atteindre notre objectif, nous allons déterminer chacun des paramètres constants formant cette équation.

En ne tenant compte que des équilibres linéaires de partition, une dégradation de premier ordre, l'équation devient

$$\left(1 + \frac{\rho_{app}K_d}{\theta}\right)\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \Delta C - v. \,\overline{grad}C - \left(1 + \frac{\rho_{app}K_d}{\theta}\right)\lambda$$

Dans la littérature, l'expression du facteur de retard R est

$$R = 1 + \frac{\rho_{app}K_d}{\theta}$$

L'équation finale modélisant le transfert de polluant dans les eaux souterraines est

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \Delta C - v. \, \overrightarrow{grad}C - R\lambda C$$

Cette première partie nous permet d'avancer que les phénomènes qui régissent le transport de polluant dans les eaux souterraine sont nombreuses, mais principalement il est induit par la convection, la diffusion, les interactions avec les matrices solides rassemblés en un seul paramètre appelé facteur de retard et la biodégradation. Pour établir notre modèle, il nous faut déterminer chacun de ces paramètres sur notre site d'étude. La deuxième partie de notre travail se concentrera principalement sur la détermination de ces paramètres.

PARTIE II MATERIELS ET METHODES

Afin d'atteindre notre objectifs, nous allons récolter les données nécessaires à notre étude à savoir les paramètres hydrodynamiques, les caractéristiques du sol, la concentration en HAP. Une fois obtenue, nous les utiliserons pour la modélisation de transfert des HAP proprement dite.

A. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

L'application de notre étude s'est fait sur un cas réel au sein de la Galana Raffinerie Terminal. Cette société est installée sur la côte Est de Madagascar, dans la ville de Toamasina. La raffinerie possède une superficie de 30 hectares. Le terrain est plat avec une altitude de 10 mètres au-dessus du niveau de la mer. Les coordonnées exactes de notre site est de 18°10'22,1''Sud 49°23'25,5''Est. Il est limité immédiatement au Nord par le canal des Pangalanes, au Sud par une voie ferrée et à l'Ouest par des installations commerciales. Elle est en outre, entourée par une centaine d'habitation dont la majorité est construites en bois. Le site est entouré d'une clôture de sécurité en mur de béton.



Photo 2 : Vue aérienne du site étudié (Google Maps le 14/03/2019)

A.1. HISTORIQUE DE GRT

La Société Galana Raffinerie Terminal S.A de Toamasina est une société ayant pour activité d'assurer la réception et l'expédition pétrolière à Madagascar. Sa mise en exploitation a commencé en Octobre 2009. Les produits tels que l'essence, le gazole, le jet suivent un même pipeline du port vers la raffinerie tout ceci sans se faire mélanger grâce à un boule en caoutchouc qu'on y fait passer. Chacun des distributeurs à Madagascar sont des clients de la raffinerie à citer Total, Shell, Jovenna bien que Galana possède aussi ses propres stations.

A.2. CLIMATOLOGIE [32]

Le climat est assez homogène au niveau de la région. Il est de type tropical humide, caractérisé par l'abondance des précipitations apportées par les courants d'Est et l'absence de saison sèche marquée. Les précipitations diminuent toutefois au fur et à mesure de la pénétration vers l'intérieur, de même que la température fait nuancer l'impression d'humidité. La pluviométrie enregistrée dans la ville de Toamasina est de 3168,2 mm par an d'après les stations météorologiques.

Concernant la température, les mois les plus chauds sont enregistrés à partir du Février à Janvier avec une température entre 26,5°C et 27,5°C. Les mois de Juillet, Aout et Septembre présentent des basses températures se situant entre 16 et 17°C. La moyenne annuelle de la température est d'environ 20°C.

A.3. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

La société GRT est localisée dans la ville de Toamasina. Cette ville est située sur un cordon littoral qui longe la côte Est de Madagascar. Le canal, la raffinerie et la décharge de boues sont situés sur des sables quaternaires. Ces sables littoraux sont bordés à l'Ouest par des alluvions récentes et l'ensemble repose sur des niveaux argilo-gréseux tertiaire. Ceux-ci affleurent plus à l'Ouest, formant une bande étroite et discontinue qui fait la transition entre les terrains cristallophylliens anciens constitués de migmatites, de gneiss et de micaschistes. La nappe phréatique est une nappe libre de nature saumâtre avec une profondeur de 2m et 5m au-dessous du sol.

L'écoulement de la nappe se fait dans la direction du canal dont la proximité est aménagée par des habitants.



Figure 13 : Carte hydrogéologique de la zone d'étude

La couleur jaune montre que la totalité de la zone côtière est formé par du sable et du grès. Il en est de même pour la zone non-saturée. L'aquifère de Toamasina est homogène dans sa totalité. [33]

B. SOURCE DE LA POLLUTION

Une partie de la zone d'étude comporte un énorme épandage de mélange d'hydrocarbure due aux activités antérieures dans la raffinerie. A la surface, il y a une couche épaisse de résidu d'hydrocarbure à cause de la variation de la température mais aussi à cause des saisons tandis qu'à l'intérieur, il y a un mélange d'huile et d'eau. En remarquant cela, on peut supposer que le sol ainsi que la nappe phréatique sont polluée. Cependant, la source est entourée par une masse de végétation qui pourrait agir comme un système de phytoextraction.

B.1. PRELEVEMENTS D'ECHANTILLONS

Les échantillons de sols ont été prélevé en fin Décembre 2018 à l'aide d'une tarière manuelle d'environ 11 cm de diamètre et une longueur de 2m avec deux rallonges respectivement de 1m et 2m de profondeur jusqu'à la nappe en un point de la zone d'étude.



Photo 3 : Carottage de sol

Une fois carottée, les échantillons de sols sont homogénéisés par la méthode de quartage pour l'obtention d'un mélange homogène de sol. Une fois la quantité obtenue, les échantillons sont conservés dans un sachet plastique, fermé et conservé à des fins d'analyses.



Photo 4 : Méthode de quartage des échantillons de sol

B.2. ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX SOUTERRAINES

La campagne d'échantillonnage des eaux souterraines s'est fait à partir du mois de janvier 2019 sur des puits déjà existants sur site mais aussi par création d'autres. La difficulté réside surtout dans ce dernier car la création du puits s'est fait par la même tarière. Une fois effectué, on installe un tuyau en raccordant avec ce dernier la tête de la pompe. Les échantillons d'eau prélevés sont recueillis dans une bouteille en verre et transporté au laboratoire.



Photo 5 : Prises d'échantillonnage de la nappe phréatique

Les différentes localisations des puits d'échantillonnage par pompe aspirante sont citées cidessous

- P1 : localisé au Sud Est de la source en face du Bac T 61 106
- P2 : localisé au centre de la source, l'échantillonnage du sol y a été aussi effectué
- P3 : localisé un peu loin de la source, puits déjà existant sur le site
- P4 : localisé aux alentours du mur de l'enceinte de la raffinerie près du canal. Ce puits est l'aval hydraulique

L'ensemble des campagnes d'échantillonnage a été rassemblé dans le tableau 4 suivant Tableau 4 : *Echantillonnages effectués sur site*

Localisation	P1		P2	Р3	P4
Types	Sol	Eau	Eau	Eau	Eau
d'échantillons					
Quantité	500 g	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Nombre	3	1	1	1	1
Matériel utilisé	Tarière	Pompe	Pompe	Pompe	Pompe
		aspirante	aspirante	aspirante	aspirante



Photo 6 : Localisation des points d'échantillonnage des eaux souterraines [Source : Auteur]

C. DIAGNOSTIC DU SITE POLLUE

C.1. DIAGNOSTIC DE L'EAU SOUTERRAINE

Le laboratoire URGPGE travaille avec la Société GRT concernant le suivi de la pollution en hydrocarbures dans les eaux souterraines chaque mois. Les paramètres retenus pour cette étude seront le pH, le DBO₅, le DCO et la teneur en huile et graisse.

C.1.1. Le pH

La mesure du pH se fait à l'aide d'un pH mètre. L'électrode relié au pH mètre est plongée dans l'échantillon d'eau. Une fois plongée, la valeur du pH est affichée.

C.1.2. Le DBO₅

Pour la Demande Biochimique en Oxygène en cinq jours, la méthode manométrique a été sélectionnée. Elle consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable à l'aide de bactéries acclimatées pendant une période de 5 jours d'incubation, temps mis pour la dégradation des matières organiques biodégradables à une température de 20 °C, température optimale pour l'activité des bactéries aérobies. Le volume d'eau utilisé est de 250 ml dilué avec 250 ml d'eau distillée dans une éprouvette graduée. Le volume obtenu sera transvasé dans une bouteille de verre de 300 ml muni d'un bouchon à joint rodé contenant un agitateur. Quelques pastilles de soude serviront à piéger le CO_2 dégagé avant de boucher la bouteille et brancher l'électromètre à oxygène réglé à 20°C



Photo 7 : Appareil de mesure de la Demande Biochimique en Oxygène

La valeur lue sur l'électromètre après 5 jours, multiplié par le facteur de dilution donne la valeur du DBO₅.

C.1.3. Le DCO

La détermination de la DCO repose ici sur un dosage redox indirect par colorimétrie. Il est difficile de quantifier la totalité de la matière organique contenue dans l'échantillon d'eau à analyser. Pour cela, la solution oxydante de dichromate de potassium sera mise en excès et la quantité restant n'ayant pas agi sera titré par une solution réductrice de sel de Mohr.



Figure 14 : Principe du dosage du DCO

• Une préparation de blanc froid avec 5 ml d'acide sulfurique à 4 mol.L⁻¹ et 10 ml de solution de dichromate de potassium est effectuée dans un bécher. L'ajout d'indicateur féroïen permettra un virage vert orangé. A l'aide d'une burette graduée, l'ensemble est titré avec du sel de Mohr jusqu'à atteindre une couleur jaune orangé. On peut obtenir à l'équivalence la molarité de la solution de dichromate de potassium donnée par

$$C_{Ox} = \frac{1,2}{V_{Red}}$$

V_{Red}: Volume de sel de Mohr à l'équivalence pour le blanc froid

• A l'aide de deux bécher contenant respectivement 10 ml d'eau distillé et 10 ml d'échantillon d'eau à analyser, 5 ml de dichromate de potassium et 10 ml d'acide sulfurique y sont versés. Ces derniers seront versés dans un tube DCO contenant des pierres ponces chacun. Chaque tube sera placé dans un appareil DCO-mètre composé d'un montage à reflux à 150°C pendant 2 h. Après refroidissement, chaque paroi du tube sera rincée avec de l'eau distillée et les contenants seront transvasés séparément dans des bécher, ajusté à 75 ml avec de l'eau distillée et dosé avec le sel de Mohr en ayant ajouté un indicateur féroïen.



Photo 8 : Appareillage et mesure du DCO

L'expression des résultats est donnée par

$$DCO = \frac{8000. C. (V_1 - V_2)}{V_0}$$
 exprimée en mg.L⁻¹

C : concentration en oxydant

 V_1 : Volume à l'équivalence de sel de Mohr pour doser l'excès de dichromate de potassium dans le blanc chaud

V₂ : Volume à l'équivalence de sel de Mohr pour doser l'excès de dichromate de potassium dans l'échantillon

V₀ : volume de la prise d'essai

C.1.4. La teneur en huile et graisse

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en huile et graisse est la méthode gravimétrique. Le principe repose sur une extraction par l'hexane de l'huile contenue dans l'eau, puis évaporation et pesée de l'huile à la balance de précision. En utilisant 100 ml d'eau à analyser et acidifié avec 3 gouttes de HCl, l'extraction des huiles et graisses se fait par ajout de 20 ml d'hexane mélangé. L'ensemble est ensuite versé dans une ampoule à décanter. Après décantation pendant 20 mn, un ballon à fond plat préalablement vide et pesé va recueillir la phase organique. L'évaporation de l'hexane au bain de vapeur permettra la concentration des huiles et graisses. Le ballon sera étuvé pendant 1 heure à une température entre 103°C-105°C puis passé au dessiccateur avant d'être repesé.



Photo 9: Extraction des huiles et graisses dans les eaux

L'expression des résultats est

 $Teneur \ en \ huile \ et \ graisse = \frac{P_1 - P_2}{Volume \ de \ la \ prise \ d'échantillon} \times 100$

 P_1 : Poids du ballon vide

 P_2 : Poids du ballon avec huile et graisse

C.2. CARACTERISATION DU SOL

La matrice solide joue un rôle prépondérant aussi bien dans le sol que dans la nappe sur mécanisme de transport de polluant. Parmi cela on note la granulométrie, la porosité totale, ainsi que la teneur en matière organique. Chaque étape de caractérisation passe par le séchage des échantillons de sol. La méthode utilisée pour la caractérisation est tirée du livre Analyses physiques des sols [34].



Photo 10 : *Séchage des échantillons de sol* 37

C.2.1. La granulométrie

Cette caractéristique permet de déterminer le diamètre des particules du sol où s'accumule la pollution. Elle permet aussi de déterminer la texture exacte du sol constituant la lithographie du site d'étude. Celle-ci débutera par la caractérisation de la texture du sol puis celui de la détermination des diamètres moyens des particules mises en jeu.

a) Texture du sol

Le principe repose sur le fait qu'après avoir dispersé un échantillon de sol dans une solution dilué d'hexamétaphosphate de sodium, les particules de sables, limons et argiles sont mises en suspension dans le liquide et se déposent à une vitesse v après être abandonnée un certain temps suivant la loi de Stokes

- Les sables se déposent beaucoup plus rapidement que les limons
- Les limons plus vite que les argiles

Un densimètre de Bouyoucos mesure les quantités de particules restantes dans l'eau exprimé en pourcentage.

Après séchage, 50 g de sol est versé dans un bécher de 600 ml. Dans ce même bécher, 50ml d'hexamétaphosphate de sodium et 100ml d'eau distillée sont versés, bien mélangé et laissé au repos pendant une nuit. Pendant 5 mn, le mélange est mixé à l'aide d'un mixeur puis transvasé dans un cylindre de 1 L complété jusqu'au trait avec de l'eau distillé. Nous laissons reposer pendant quelques minutes pour obtenir l'équilibre thermique. Un système à ventouse permet de remuer le cylindre. En plongeant le densimètre de Bouyoucos, la proportion argile + limon est donnée par la première lecture. La deuxième lecture se fait après deux heures de temps et donne la proportion en argile.



Photo 11 : Mesure de la texture du sol

b) Le diamètre des particules

Pour la détermination du diamètre des particules, la méthode préconisée est la méthode par tamis superposé.

Pour cela, 800g d'échantillon de sol séché sera placé sur une série de tamis superposée dont la base a la plus faible maille : 80 mesh (180 μ m), 35 mesh (500 μ m), 9 mesh (2,00 mm). Le montage est placé sur un agitateur mécanique fixé solidement.



Photo 12 : Exemple de Tamis à 35 mesh

L'agitation se fait pendant 15 mn puis le montage est défait et chacun des tamis sera pesé. Les résultats sont exprimés en % pour chaque fraction obtenue

$$C = \frac{A - B}{D} \times 100$$

- C : Fraction de l'échantillon sur un tamis (%)
- A : Poids du tamis avec fraction (en g)
- B : Poids du tamis vide (en g)
- D : Poids d'échantillon total utilisé (en g)

C.2.2. La porosité

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide à celui du volume total de sol. On distingue principalement deux types de porosité ; la porosité texturale lié au vide causé par l'entassement des particules entre eux, et la porosité structurale lié à l'arrangement des particules avec formations et déplacement de particules. Du point de vue texturale, on distingue la porosité efficace, formé par des vides interconnectés et la porosité occluse celle

des vides espacés. En somme, elles forment la porosité totale dont la détermination nécessite la connaissance de la densité apparente sèche et la densité réelle du sol. Elle conditionne la circulation des fluides à l'intérieur du sol.

On obtient suite à cela la valeur de la porosité totale égale à

$$heta = 1 - rac{
ho_{app}}{
ho_r}$$

Suivant la formule précédente, la détermination de la porosité passe par la détermination de la densité apparente sèche et la densité réelle du sol.

a) La densité apparente sèche

Elle représente le rapport entre la masse de sol sec et le volume total de l'échantillon. Pour cela, on dispose

- D'un cylindre
- D'une balance

En enfonçant le cylindre dans le sol, un volume de sol égal à celle du cylindre est obtenu. Ce dernier sera séché à l'air libre pendant une nuit au minimum sur un contenant plat.



Photo 13 : Cylindre avec sol

Le sol séché sera pesé pour obtenir la masse. La densité apparente sèche du sol ρ_{app} est exprimée par

$$\rho_{app} = \frac{m_{sec}}{V_t}$$

 m_{sec} : Masse de sol sec [M]

 V_t : Volume de l'échantillon égal au volume du cylindre [L³]

b) La densité réelle

Par rapport à la densité apparente, la densité réelle représente la masse de sol sec par volume sec de sol. La méthode sélectionnée pour sa détermination est la pycnométrie.

Un pycnomètre de 50 ml propre et sec est pesé sur une balance de précision. Ce même pycnomètre est rempli d'eau distillé puis pesé de nouveau. Après substitution de l'eau par 10 g de sol préalablement séché et tamisé à 2 mm, le pycnomètre est pesé de nouveau avec son contenu. De l'eau distillée est ajouté jusqu'à remplissage et on pèse le pycnomètre contenant à la fois l'eau distillée et le sol. La température de l'eau distillée est prélevée afin de déduire sa densité à l'aide d'un tableau reliant la température et la densité de l'eau. L'expression résultante est

$$\rho_r = \frac{\rho_w (W_S - W_a)}{[(W_S - W_a) - (W_{SW} - W_W)]}$$

 ρ_r : Densité réelle du sol

 ρ_w : Densité de l'eau à la température élevée

 $W_{\rm S}$: Masse du pycnomètre + échantillon de sol sec

 W_a : Masse du pycnomètre

 W_{SW} : Masse du pycnomètre + sol + eau

 W_W : Masse du pycnomètre rempli d'eau

C.2.3. La fraction en carbone organique

Lors de la migration des polluants, le carbone organique du sol intervient comme responsable du facteur de retard, de ce fait sa connaissance est indispensable pour le transfert des polluants surtout organiques.

Le principe repose sur l'oxydation par un excès de bichromate de potassium en milieu acide. L'excès est ensuite déterminé à l'aide d'une solution de sulfate ferreux.

Pour cela, 0,5 g à 1g d'échantillon de sol sont préalablement pesé puis tamisé à 0,5 mm. Une fois transfère dans un erlenmeyer de 250 ml, l'ensemble est ajouté avec 10 ml de bichromate de potassium 1N tout en faisant disperser le sol dans la solution. L'ensemble est acidifié avec 20 ml d'acide sulfurique concentré. Une quantité d'eau distillée de 200 ml est ajoutée après

l'avoir fait reposer pendant 30 mn suivi de 4 gouttes d'Orthophénantroline. La solution est titrée avec du sulfate ferreux à 0,5 N.





Photo 14 : *Réactifs utilisées et matériels de dosage du carbone organique* L'expression des résultats est donné par :

$$f_{oc} = \frac{(N_{Ox} \cdot V_{Ox} - N_{Red} \cdot V_{Red}).0,39}{\text{masse du sol}}$$

N_{Ox} : Normalité en dichromate de potassium

V_{0x} : Volume de dichromate de potassium

N_{Red} : Normalité en sulfate ferreux

V_{Red} : Volume de sulfate ferreux versé

 f_{oc} : Fraction en carbone organique

D. PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES DE L'AQUIFERE

La connaissance de l'hydrogéologie souterraine du site réside parmi les données les plus importants pour la détermination spatio-temporelle de l'évolution des concentrations en polluants. La vitesse d'écoulement de l'eau dans le milieu poreux permet une estimation de la direction de propagation des polluants.

Trois paramètres sont étroitement liés à la vitesse : la conductivité hydraulique à saturation, le gradient hydraulique et la porosité efficace. En effet, connaitre la valeur de ces derniers permet d'obtenir la valeur de la vitesse. Cependant, on peut aussi déterminer la vitesse en faisant des essais de traçages dans le cas où des puits sont déjà présents sur site.

D.1. LA CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE A SATURATION

On peut effectuer un essai de pompage. De ce fait, les hypothèses formulées par Dupuis sont à considérer :

- Milieu homogène, isotrope et indéformable
- Applicabilité de la loi de Darcy
- Surfaces équipotentielles assimilées à des cylindres

Pour la ville de Toamasina, Mr RAFARANDRAINY en 2016 a mentionné la valeur de la conductivité hydraulique lors de l'étude de la vulnérabilité de la nappe de Toamasina. La transmissivité T évaluée vaut 10^{-3} m².s⁻¹ et une épaisseur de l'aquifère de 17,5 m suite à un essai de pompage de 36 m³.h⁻¹ de débit [35]. La conductivité hydraulique a été évalué à

$$T = \frac{K}{e}$$

T : Transmissivité

- K : Conductivité hydraulique à saturation
- e : Epaisseur de l'aquifère

D.2. GRADIENT HYDRAULIQUE

La différence de niveau piézométrique entre deux puits distants donne le gradient hydraulique. Nous disposons de deux puits sur le site évoluant dans la direction du canal des Pangalanes suivant les diagnostics faits sur site. Afin de déterminer la profondeur de l'eau par rapport au sol, on a utilisé une sonde piézométrique. Une fois que la tête de la sonde atteint l'eau dans le sous-sol, un signal sonore est émis par le support du haut. Il indique la profondeur de l'eau souterraine.



Photo 15 : Relevé piézométrique

Pour obtenir la hauteur piézométrique il faut déterminer l'altitude au niveau du sol A et le soustraire à celui de la cote piézométrique

$$H = A - Z$$

Une fois les niveaux piézométriques obtenues, il suffit d'appliquer la formule du gradient hydraulique

$$i = \frac{H_1 - H_2}{L}$$

H₁ : Hauteur piézométrique dans le puits 1

H₂: Hauteur piézométrique dans le puits 2

L : Distance entre les deux puits

D.3. LA POROSITE EFFICACE

A l'intérieur d'un aquifère, l'eau est notamment localisé à l'intérieur des pores existants dans le sous-sol. Cependant, il existe des pores occlus sans communication avec d'autres pores. En effet, l'eau souterraine s'écoule exactement à l'intérieur des pores connectés dans le sol. Ainsi la vitesse d'écoulement réelle de l'eau souterraine est donnée par le rapport entre la vitesse de Darcy et la porosité efficace.



Photo 16 : Système de détermination de la porosité efficace

Un échantillon de l'aquifère, de préférence celui avec une profondeur de 3 m sera utilisée. Un volume précis de l'échantillon de ce dernier sera versé dans un entonnoir muni d'un coton. Un même volume d'eau est utilisé et versé dans l'échantillon de sol contenu dans l'entonnoir. Une éprouvette graduée est utilisée pour mesurer et recueillir le volume d'eau qui s'écoule. Le rapport entre le volume de sol et le volume d'eau représente la porosité efficace [30].

 $\theta_e = \frac{\text{volume d'eau écoulé}}{\text{volume de sol utilisé}}$

E. PARAMETRES LIES AUX POLLUANTS

E.1. LE FACTEUR DE RETARD

Le facteur retard R est étroitement lié au coefficient de partage sol-eau K_d . Dépendant des espèces mises-en jeu, ce dernier arbore différent type d'expression. Pour le cas des polluants organiques, l'adsorption sur la fraction du carbonique de la matrice solide est le seul phénomène induisant le retard lors de leur mouvement. Néanmoins, nous sommes à l'échelle de terrain, alors la méthode utilisée sera estimé par le méthode par estimation sur terrain.

E.1.1. La vitesse de mobilisation des polluants

A partir des études déjà effectués sur le site ainsi que sur les informations disponibles, on peut estimer le temps de transfert des polluants depuis la date antérieur qui est en 2007 jusqu'en 2015. Le rapport entre la distance d'observation et la durée entre les deux dates donne la vitesse mise par les polluants pour traverser cette distance.

Le facteur de retard R est obtenu par le rapport entre la vitesse de migration du polluant et la vitesse d'écoulement de la nappe souterraine.

$$R = \frac{v_e}{V_p}$$

 v_e : Vitesse d'écoulement de l'eau souterraine

 V_p : Vitesse de migration du polluant

E.1.2. La vitesse d'écoulement de la nappe

La vitesse d'écoulement de l'eau souterraine est obtenue par le rapport de la vitesse de Darcy et la porosité efficace

$$v_e = \frac{K.i}{\theta_e}$$

K : Conductivité hydraulique à saturation

i : Gradient hydraulique

 θ_e : Porosité efficace

E.2. LA CONCENTRATION EN POLLUANT

Pour le dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques, on a utilisé la méthode NF EN ISO 9377-2 [36] qui consiste par l'extraction au solvant suivi d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Les hydrocarbures contenues dans l'eau sont extraites directement avec de l'hexane sous agitation. L'ajout de gel de silice est nécessaire pour adsorber les substances polaires. L'ensemble du surnageant est concentré sur un appareil Soxhlet puis analysé sur chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme.

Il est à noter que chacun des hydrocarbures à analyser possèdent différents affinités par rapport au solvant d'élution. En jouant sur l'éluant, il est possible d'extraire les fractions aliphatiques uniquement par l'hexane. Les fractions mono-aromatiques sont éluées par un mélange d'hexane et d'acétone et les fractions aromatiques polycycliques par un mélange d'hexane et de dichlorométhane. Les concentrations obtenues sont exprimées en μ g.L⁻¹.

E.3. LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE

Le coefficient de diffusion moléculaire peut se déterminer expérimentalement. Cependant en raison des manques d'équipement sophistiqué, on a recours à des relations empiriques simples

établies sur des expériences répétitives surtout qu'elle est dépendante de la température. Comme on a à faire avec des composés non-chargés, l'expression de Worch [37] [38] est le mieux adapté pour obtenir des coefficients de diffusion moléculaires intermédiaires.

$$D = \frac{3,595.10^{-14}.T^{\circ}}{M_X^{0,53}.\mu_W}$$

T : Température absolue en K

 M_X : Masse molaire du composé X en g.mol⁻¹

 μ_w : Viscosité dynamique de l'eau en Pa.s

La détermination du coefficient de diffusion commencera par la mesure de la température. Pour cela, la température des échantillons d'eaux ont été mesurée directement sur site à l'aide de thermomètre. Le but de cette opération est de se rapprocher le plus possible des conditions existantes sur sites. La déduction de la viscosité de l'eau se fait par la connaissance de cette même température.

F. MODELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANT

F.1. POSITION DU PROBLEME

Dans cette partie nous allons essayer de rassembler les différents phénomènes qui peuvent régir le mouvement des polluants dans les eaux souterraines de notre site afin d'établir le modèle mathématique représentant l'ensemble de ces phénomènes. Ce modèle mathématique permet d'obtenir une idée concernant l'état de la pollution de l'eau souterraine dans l'espace mais aussi dans le temps. Dans ce problème, la source de pollution est l'épandage d'hydrocarbure avec une profondeur maximale de 2m. Notre variable d'intérêt est la concentration en polluant en un point quelconque de l'eau souterraine. On se proposera un modèle monodimensionnelle selon un axe x dirigé vers le canal.



Figure 15 : Situation du problème

Pour simplifier notre équation, on a pris l'axe des abscisses parallèle à la direction d'écoulement de l'eau souterraine. Le point O = P2 sera pris comme origine du repère (O, x). En somme, l'équation de convection-diffusion-dispersion devient

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - P + S$$

 D_x est le coefficient de dispersion hydrodynamique suivant x , v est la vitesse d'écoulement de la nappe. Les termes P et S sont les termes puits et sources, défini respectivement la dégradation des polluants et les éventuels apports extérieurs. Il n'y a plus d'activité de rejet sur le site. En définitive, l'équation devient

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda RC$$

On essayera de déterminer la solution analytique de notre équation en 1D par l'utilisation de la transformée de Laplace appliqué au domaine temporelle. La visualisation se fera par l'utilisation du logiciel MATLAB en essayant de la résoudre numériquement par la méthode des différences finies en utilisant le schéma d'Euler implicite régressif ou BTCS. [5]

F.2. SOLUTION ANALYTIQUE

Plusieurs méthodes existent pour résoudre l'équation posé précédemment, le plus commun est la transformée de Laplace [39] [40]. Il est, de ce fait, possible de déterminer la solution analytique de notre équation

Utilisé en analyse, la transformée de Laplace est définie pour une fonction f(t) nul pour tout t < 0 par

$$\mathcal{L}(f): \mathbf{p} \to \bar{f}(\mathbf{p}) = \int_{0^{-}}^{+\infty} f(t) e^{-pt} dt$$

La variable *p* est définie ici comme la variable de Laplace. De même, la transformée inverse de Laplace est défini par

$$\mathcal{L}^{-1}(\bar{f}) = f(t) = \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \bar{f}(\xi) e^{+pt} d\mathbf{p}$$

Grace à ces deux propriétés, on peut obtenir des propriétés de la transformée de Laplace notamment pour les termes différentielles

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial f}{\partial t}\right\} = \mathbf{p}\overline{\mathbf{f}} - \mathbf{f}(0^{-})$$

En utilisant cette expression dans notre équation (1), nous avons notre transformé de Laplace dans notre équation

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C}{\partial t}\right\} = p\bar{C} - C(0^{-}) \text{ or on sait que } C(0^{-}) = 0 \text{ d'après la définition}$$

Dans notre cas, C(x,t) est la variable d'intérêt dont l'expression qui représente la concentration en polluant en fonction des coordonnées x dans l'espace et de t dans le temps. La notation adoptée pour la suite est

$$C = C(x, t)$$
 et $\overline{C} = \overline{C}(x, p) = \mathcal{L}(C)$

Notons que la transformée de Laplace ne s'applique qu'à la variable temporelle, la différentielle par rapport à l'espace de la concentration devient une dérivé totale

$$\mathcal{L}\left\{R\frac{\partial C}{\partial t}\right\} = \mathcal{L}\left\{D_{x}\frac{\partial^{2}C}{\partial x^{2}}\right\} - \mathcal{L}\left\{v\frac{\partial C}{\partial x}\right\} - \mathcal{L}\left\{\lambda RC\right\}$$

La transformée de Laplace est linéaire et distributive, ce qui donne pour notre équation

$$Rp\bar{C} = D_x \frac{d^2\bar{C}}{dx^2} - v \frac{d\bar{C}}{dx} - \lambda R\bar{C}$$

On obtient une équation différentielle de second ordre à coefficient constant et sans second membre

$$D_x \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - v \frac{d \bar{C}}{dx} - R(\lambda + p)\bar{C} = 0$$

L'équation caractéristique de cette équation est de la forme $ar^2 - br - d = 0$ et ayant comme solution

$$r_1 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \ et \ r_2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

On note que $r_1 < 0$ et $r_2 > 0$ suivant notre équation

La solution de cette équation est

$$\overline{C}(x, p) = A. \exp(r_1. x) + B. \exp(r_2. x)$$

La détermination des coefficients A et B se fait par les conditions aux limites définies précédemment

• En s'éloignant de la source la concentration tend vers zéro, ce qui est valable pour le produit r_1x mais contradictoire pour le produit r_2x . la seule condition pour que ce soit valable est que B = 0. Donc

$$\bar{C}(x,p) = A.exp(r_1.x)$$

La concentration en x = 0 pour tout t > 0 est C (0, t) = C₀. L'application de la transformée de Laplace à cette condition donne

$$\mathcal{L}{C(0,t)} = \overline{C}(0,p) = \frac{C_0}{p}$$
$$A = \frac{C_0}{p}$$

D'où l'expression finale

$$\overline{C}(x,p) = \frac{C_0}{p} \cdot \exp\left(\frac{v - \sqrt{v^2 + 4D_x R(\lambda + p)}}{2D_x} \cdot x\right)$$

Comme prévu, la concentration en fonction de l'espace x et du temps t est donnée par la transformée inverse de Laplace de \overline{C} c'est-à-dire

$$C(x,t) = \mathcal{L}^{-1}\{\overline{C}(x,p)\}$$

$$C(x,t) = L^{-1}\left\{\frac{C_0}{p} \cdot exp\left(\frac{vx - x\sqrt{v^2 + 4D_x R(\lambda + p)}}{2D_x}\right)\right\}$$

Nous ne pouvons obtenir la transformée inverse de cette expression qu'en appliquant des formules [41] [42] connues comme

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{F(p)}{p}\right\} = \int_0^\tau (\mathcal{L}^{-1}\{F(p)\})d\tau$$
$$\mathcal{L}^{-1}\{F(p+a)\} = \exp(at)f(t)$$
$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\exp(-a\sqrt{s})\right\} = \frac{a}{2\sqrt{\pi t^3}}\exp\left(-\frac{a^2}{4t}\right), a > 0$$

En appliquant ces différentes formules de la transformée inverse, on peut obtenir

$$C(x,t) = C_0 \int_0^\tau \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ exp\left(\frac{vx - x\sqrt{v^2 + 4D_x R(\lambda + p)}}{2D_x} \right) \right\} \right) d\tau$$

En effectuant quelques opérations supplémentaires, on obtient une forme conventionnelle

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(\frac{vx}{2D_x}\right) \int_0^\tau \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ \exp\left(\frac{-x\sqrt{v^2 + 4D_x R\lambda + 4D_x Rp}}{2D_x}\right) \right\} \right) d\tau$$
$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(\frac{vx}{2D_x}\right) \int_0^\tau \left(\mathcal{L}^{-1} \left\{ \exp\left(-x\sqrt{\frac{R}{D_x}}\sqrt{\left(p + \frac{v^2}{4D_x R} + \lambda\right)}\right) \right\} \right) d\tau$$

En appliquant les deux derniers formules, l'expression abouti à

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(\frac{vx}{2D_x}\right) \int_0^\tau \left(\frac{x}{2}\sqrt{\frac{R}{D_x\pi\tau^3}}\exp\left(-\frac{Rx^2}{4D_x\tau} - \left(\frac{v^2}{4D_xR} + \lambda\right)\tau\right)\right) d\tau$$

Ce qui fait que nous pouvons obtenir

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(\frac{vx}{2D_x}\right) \cdot \frac{x}{2} \sqrt{\frac{R}{D_x \pi}} \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{x\sqrt{\frac{R}{D_x}}} \left[\exp\left(-2 \cdot \frac{x}{2} \sqrt{\frac{R}{D_x}} \sqrt{\frac{v^2}{4D_x R}} + \lambda\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{R}{D_x t}} - \sqrt{\frac{v^2 t}{4D_x R}} + \lambda t\right) \right] \\ + \exp\left(2 \cdot \frac{x}{2} \sqrt{\frac{R}{D_x}} \sqrt{\frac{v^2}{4D_x R}} + \lambda\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{R}{D_x t}} + \sqrt{\frac{v^2 t}{4D_x R}} + \lambda t\right) \right] \end{cases}$$

On effectue les simplifications possibles puis on effectue un développement

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(\frac{vx}{2D_x}\right) \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left[\exp\left(-x\sqrt{\frac{v^2}{4D_x^2} + \frac{\lambda R}{D_x}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\sqrt{\frac{R}{D_x t}} - \frac{t}{2}\sqrt{\frac{v^2 + 4\lambda D_x R}{D_x Rt}}\right) + \exp\left(x\sqrt{\frac{v^2}{4D_x^2} + \frac{\lambda R}{D_x}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\sqrt{\frac{R}{D_x t}} + \sqrt{\frac{v^2 t}{4D_x R} + \lambda t}\right) \right] \right\}$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \left[\exp\left(\frac{vx}{2D_x} - x\sqrt{\frac{v^2}{4D_x^2} + \frac{\lambda R}{D_x}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{xR - vt\sqrt{1 + \frac{4\lambda RD_x}{v^2}}}{2\sqrt{D_x Rt}}\right) + \exp\left(\frac{vx}{2D_x} + x\sqrt{\frac{v^2}{4D_x^2} + \frac{\lambda R}{D_x}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{xR + vt\sqrt{1 + \frac{4\lambda RD_x}{v^2}}}{2\sqrt{D_x Rt}}\right) \right] \right\}$$

En faisant une factorisation en $vx/2D_x$ dans les termes en exponentielles et en R dans les termes dans les fonctions erreurs complémentaires, la concentration en polluant en fonction de x et de t est

$$C(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = \frac{C_0}{2} \left\{ \left[\exp\left[\left(\frac{v\mathbf{x}}{2\mathbf{D}_{\mathbf{x}}} \right) \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \mathbf{D}_{\mathbf{x}}}{v^2}} \right) \right] \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\mathbf{x} - \frac{\mathbf{v}}{R} \mathbf{t} \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \mathbf{D}_{\mathbf{x}}}{v^2}}}{2\sqrt{\frac{\mathbf{D}_{\mathbf{x}} \mathbf{t}}{R}}} \right) + \exp\left[\left(\frac{v\mathbf{x}}{2\mathbf{D}_{\mathbf{x}}} \right) \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \mathbf{D}_{\mathbf{x}}}{v^2}} \right) \right] \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\mathbf{x} + \frac{\mathbf{v}}{R} \mathbf{t} \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \mathbf{D}_{\mathbf{x}}}{v^2}}}{2\sqrt{\frac{\mathbf{D}_{\mathbf{x}} \mathbf{t}}{R}}} \right) \right] \right\}$$

Tel que erfc est la fonction erreur complémentaire défini par erfc(x) = 1 - erf(x)

$$\operatorname{erf}(\mathbf{x}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \mathrm{e}^{-\mathbf{x}^2} \mathrm{d}\mathbf{x}$$

F.3. SOLUTION NUMERIQUE

Dans cette partie nous allons essayer de résoudre numériquement notre équation par la méthode des différences finies. Il existe plusieurs types de schéma en différences finies [5] [22] [4] mais celui qui nous intéresse est la méthode d'Euler implicite régressif. En général, cette méthode consiste à discrétiser l'équation à dérivé partielle par des différences divisées en des points réparties sur le domaine. [43] [44] [5] [22]

F.3.1. Notion de maillage et discrétisation

Lorsqu'un domaine est divisé en plusieurs points équidistants ou non et sur un segment défini, on obtient une maille sur laquelle la discrétisation pourra se faire. La distance entre deux points de la maille est appelée un pas d'incrémentation. Prenons par exemple un segment [a, b] où b > a que l'on veut diviser en N+1 intervalle, le calcul pourra se faire simplement par

$$h = \frac{b-a}{N}$$

D'où le maillage formé par la relation

$$\begin{cases} x_0 = a \\ x_{i+1} = x_i + h \end{cases}$$

h est le pas d'incrémentation pour aller de x_i à x_{i+1}

On va définir quelques notations indicielles pour la simplification :

Si u est une fonction de l'espace x et du temps t, alors la fonction $u(x_i, t_k)$ représente la fonction u au point x_i à l'instant t_k que l'on va noter u_i^k . Il en est de même pour les autres itérations telles que u_{i+1}^k pour la fonction u au point x_{i+1} à l'instant t_k et u_i^{k+1} pour la fonction u au point x_{i+1} à l'instant t_k et u_i^{k+1} pour la fonction u au point x_i à l'instant t_{k+1} .

Cette étape constitue la discrétisation de l'espace et du temps, mais en considérant des pas différent pour le temps et pour l'espace.

F.3.2. Discrétisation des dérivées partielles

Cette étape consiste à approximer les dérivées partielles par le développement en série de Taylor en appliquant la définition de la dérivée. Si u(x) est une fonction continu et dérivable de classe C^{∞} , alors la dérivée partielle première de u(x) est

$$u'(x) = \lim_{h \to 0} \frac{u(x+h) - u(x)}{h}$$

Si la valeur de h est très inférieure à 1, alors il est possible de faire un développement de Taylor au voisinage de 0 de u(x) c'est-à-dire

$$u(x+h) = u(x) + h\frac{\partial u}{\partial x} + O(h)$$

Les termes O(h) sont les termes d'ordres supérieures du développement en série ou encore erreur de troncature, nous avons alors

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u(x+h) - u(x)}{h}$$

Cette notation représente le schéma progressif, il est possible d'obtenir par itération le schéma régressif en soustrayant x par h dans l'expression précédente, d'où

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u(x) - u(x - h)}{h}$$

La somme du schéma progressif et régressif donne le schéma centré

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u(x+h) - u(x-h)}{2h}$$

En faisant, un développement de second ordre au voisinage de 0 on obtient

$$u(x+h) = u(x) + h\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{h^2}{2!}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + O(h^2)$$
$$u(x-h) = u(x) - h\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{h^2}{2!}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + O(h^2)$$

La somme de ces deux expressions donne l'approximation de la dérivée partielle de deuxième ordre

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)}{h^2}$$

Avec la méthode de discrétisation et les notations indicielles imposées, on obtient pour la fonction $u(x_{i}, t_{k})$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1}^k - u_i^k}{h} + O(\Delta t)$$
$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_i^k - u_{i-1}^k}{h} + O(\Delta t)$$
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1}^k - 2u_i^k + u_{i-1}^k}{h^2}$$

La discrétisation ne se fait que dans l'espace ici, ainsi il se centre dans le temps. Pour ce dernier, on obtient entre les temps t(k+1) et t(k) avec un pas de temps Δt

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_i^{k+1} - u_i^k}{\Delta t}$$

F.3.3. Schéma d'Euler implicite

Le schéma d'Euler implicite régressif est une méthode d'approximation des dérivées partielles centré dans l'espace mais régressif dans le temps, soit

$$R\frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\Delta t} = D_x \left(\frac{c_{i+1}^{k+1} - 2c_i^{k+1} + c_{i-1}^{k+1}}{\Delta x^2}\right) - \nu \left(\frac{c_{i+1}^k - c_{i-1}^k}{\Delta x}\right) - \lambda R(c_i^{k+1})$$
(1)

Par développement, on obtient

$$c_{i}^{k+1} - c_{i}^{k} = \frac{D_{x} \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta x^{2}} \left(c_{i+1}^{k+1} - 2c_{i}^{k+1} + c_{i-1}^{k+1} \right) - \frac{\nu \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta x} \left(c_{i+1}^{k+1} - c_{i-1}^{k+1} \right) - \lambda \Delta t \left(c_{i}^{k+1} \right) (2)$$

Posons $r = \frac{D_x \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta x^2}$, $s = \frac{v \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta x}$ et $q = \lambda \Delta t$. Ce qui permet de simplifier notre écriture par $c_i^{k+1} - c_i^k = rc_{i+1}^{k+1} - 2rc_i^{k+1} + rc_{i-1}^{k+1} - sc_{i+1}^{k+1} + sc_{i-1}^{k+1} - qc_i^{k+1}(3)$

En regroupant les termes en k+1 dans le membre de gauche et les termes en k dans le membre de droite on obtient

$$(s-r)c_{i+1}^{k+1} + (1+2r+q)c_i^{k+1} - (r+s)c_{i-1}^{k+1} = c_i^k$$
(4)

On fait varier i de 1 à n-1 et on fixe k, ce qui permet d'obtenir différentes itérations

$$\begin{cases} (s-r)c_{2}^{k+1} + (1+2r+q)c_{1}^{k+1} - (r+s)c_{0}^{k+1} = c_{1}^{k} \\ (s-r)c_{3}^{k+1} + (1+2r+q)c_{2}^{k+1} - (r+s)c_{1}^{k+1} = c_{2}^{k} \\ (s-r)c_{4}^{k+1} + (1+2r+q)c_{3}^{k+1} - (r+s)c_{2}^{k+1} = c_{3}^{k} \\ \vdots \\ \vdots \\ (s-r)c_{n}^{k+1} + (1+2r+q)c_{n-1}^{k+1} - (r+s)c_{n-2}^{k+1} = c_{n-1}^{k} \end{cases}$$

On obtient un système matriciel de la forme A. $C^{k+1} + N = C^k$ tel que

$$A = \begin{pmatrix} a & c & 0 & \cdots & 0 \\ b & a & c & 0 & \ddots \\ 0 & b & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots \ddots & \ddots & \ddots & c \\ 0 & 0 & \cdots & b & a \end{pmatrix}$$

Et nous avons a = 1 + 2r + q, b = s - r et c = -r - s. Cette matrice est tridiagonale

$$N = \begin{pmatrix} -(r+s)c_0^{k+1} \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ (s-r)c_n^{k+1} \end{pmatrix}$$

Or, on veut déterminer la valeur de C^{k+1} en connaissant les valeurs de C^k . De ce fait,

$$C^{k+1} = A^{-1}(C^k - N)$$
 (5)

On obtient un système matriciel que l'on peut résoudre aisément à l'aide de MATLAB.

F.3.4. Stabilité du schéma numérique

Comme tout schéma numérique, on doit connaitre la condition pour que celle-ci soit stable. Dans les expressions r et s, il faut une certaine valeur surtout Δx et Δt à respecter car la stabilité est assurée s'il n'y a pas divergence de la fonction c_i^k lors des itérations successives. Plusieurs définitions peuvent être appliquées pour assurer la stabilité de notre schéma mais la plus simple est la stabilité au sens de Von Newman. [44]

Ce schéma est stable si une fonction $c_i^k = \sigma^k exp(j\theta i)$ subit à chaque itération dans le temps une amplification de sa norme inférieure à 1. En appliquant cette définition à notre équation, on obtient

$$c_{i+1}^{k+1} = \sigma^{k+1} exp(j\theta(i+1))$$
$$c_i^{k+1} = \sigma^{k+1} exp(j\theta i)$$
$$c_{i-1}^{k+1} = \sigma^{k+1} exp(j\theta(i-1))$$

 $j = \sqrt{-1}$ est l'unité imaginaire des nombres complexes

En portant cette fonction dans l'expression (4) précédente, on obtient

$$\sigma^{k} \exp(j\theta i) = (s - r)\sigma^{k+1} \exp(j\theta(i+1)) + (1 + 2r + q)\sigma^{k+1} \exp(j\theta i)$$
$$- (r + s)\sigma^{k+1} \exp(j\theta(i-1))$$

On obtient après simplification

$$\sigma^{k} = [-r(\exp(j\theta) + \exp(-j\theta)) + (1 + 2r + q) + s(\exp(j\theta) - \exp(-j\theta))]\sigma^{k+1}$$

On essaye de déterminer la valeur à k+1 en connaissant k d'où

$$\sigma^{k+1} = \frac{1}{(1+q+2r(1-\cos\theta)+2j\sin\theta)}\sigma^k$$

La stabilité est aussi assuré si

$$\left|\frac{1}{(1+q+2r(1-\cos\theta)+2j\sin\theta)}\right| \le 1$$

La partie du dénominateur est un nombre complexe dont le module est un réel strictement positif pour tout θ .

$$\frac{1}{((1+q+2r(1-\cos\theta))^2+4\sin^2\theta)} \le 1$$

Cette relation est vrai quel que soit la valeur de θ

Ainsi, le schéma numérique est dit inconditionnellement stable quelques soient le pas de temps et le pas de l'espace.

PARTIE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, on essayera de donner le maximum d'information concernant les résultats qu'on a obtenu

A. DIAGNOSTIC DU SOL ET DE L'EAU SOUTERRAINE

A.1. ANALYSE DE L'EAU SOUTERRAINE

Le tableau 4 rassemble les résultats concernant le diagnostic de l'eau souterraine

Tableau 4 : Résultats d'analyse des échantillons d'eaux sur le site

Point d'échantillonnage	P1	P2	Р3	P4	Normes
рН	7,02	6,81	6,87	6,99	6,5-8,5
DCO en mg/L	75,31	448	20,41	13,58	< 90
DBO ₅ en mg/L	10	200	30,45	28,47	< 30
Teneur en huile et graisse en mg/L	0,1	64,623	12,08	11,76	< 20

D'après ces valeurs que l'eau souterraine de notre site est polluée par l'épandage d'hydrocarbure. Etant donné que la pollution date de quelques années, on essaiera de déterminer son évolution pour établir une stratégie de dépollution et de prévention.

A.2. ANALYSE DE LA TEXTURE

Fait sur des horizons de 1 m, 2 m et 3 m de profondeur, le densimètre de Bouyoucos donne les résultats récapitulés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Résultats d'analyse texturale

Profondeur du sol	1m	2m	3m
1 ^{ère} lecture : argile +	2%	1,7%	1.2%
limon			
2 ^{ème} lecture : argile	1,1%	0,7%	1,0%
Proportion en limon	0,9%	1%	0,2%
Proportion en sable	98%	98,3%	98,8%
Observations	Sable blanche	Sable jaune propre	Sable jaune propre

La première lecture donne l'ensemble argile + limon dont les proportions varient de 1,2% à 2% tandis que la proportion en limon tourne autour des 1% de même pour l'argile. De ce fait, on peut en déduire que le sol de notre site est entièrement constitué de sable à environ 98 %

soit une texture sableuse. En effet, le sol de la ville de Toamasina est composé en quasitotalité de sable ainsi que la matrice solide formant le milieu aquifère. [35]

A.3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Le tableau 6 montre les résultats des analyses par tamisage exprimée en pourcentage cumulé sur les tamis superposées.

Tableau 6 : Résultats d'analyse granulométrique

Diamètre des particules	1m	2m	3m
en µm			
>200	0	0	0
>500	5,7	4,9	5,4
>2000	40,1	41,2	44,3
>2360	54,2	53,9	50,3

Ces résultats montrent que la fraction la plus représentative de notre sol se trouve dans la tranche granulométrique supérieure à 0,05 mm. L'ensemble de l'étude environnementale sera fixé sur cette tranche granulométrique.

A.4. LA POROSITE

A.3.1. Densité apparente du sol

Le cylindre utilisé possède un périmètre de 32,1 cm et une longueur de 7,7 cm. Les masses de sol obtenues après séchage sont donnée dans le tableau 7 ci-dessous

Tableau 7 : Résultat d'analyse de la densité apparente sèche

Echantillons	Masse de sol recueilli
Echantillon n°1	410g
Echantillon n°2	410 g
Echantillon n°3	410g
Moyenne	410 g
Ecart-type	0
Volume utilisé	329,804 cm ⁻³
Densité apparente du	$1,243 \text{ g.cm}^{-3}$
sol	
A.3.2. Densité réelle du sol

Les résultats de mesures ont été rassemblés dans le tableau 8, uniquement pour deux échantillons de sol.

	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Moyenne	Ecart-type
Masse pycnomètre vide en g	34,8761	34,4709	34,6735	0,3727
Masse pycnomètre + sol en g	44,7974	44,4021	44,5997	0,3636
Masse pycnomètre + sol + eau distillé en	91,0797	90,7297	90,9047	0,3220
g				
Masse pycnomètre + eau distillé en g	84,9717	84,5066	84,7391	0,4278
Température de l'eau distillée en °C	22	22	22	0
Densité de l'eau distillée en g.cm ⁻³	0,99779	0,99779	0,99779	0
Densité réelle en g.cm ⁻³	2,596	2,767	2,681	0,1573

Tableau 8 : Résultats d'analyse de la densité réelle

En moyenne, la densité réelle du sol étudié est

$$\rho_r = 2,681 \pm 0,157 \text{ g.cm}^{-3}$$

La densité réelle obtenue reflète bien celui des densités réelles des sols sableux dont la plage de valeur est comprise entre 2,6 à 3 g.cm⁻³. De plus, la méthode d'analyse granulométrique qu'on a effectuée confirme l'exactitude du résultat obtenue c'est-à-dire que les particules sont considérés comme sphérique et ayant une densité à environ 2,6 g.cm⁻³. [45]

En utilisant les deux densités trouvées précédemment, la porosité du sol est égale à

$$\theta = 53,60 \pm 2,71\%$$

On remarque d'après cette valeur que le sol ainsi que la matrice constituant l'aquifère possède une porosité assez élevé.

A.5. LA FRACTION EN CARBONE ORGANIQUE

Les échantillons pris pour l'analyse de la fraction organique sont à une profondeur de 1m, 2m et 3 m. Le tableau 9 de la page 60 rassemble les résultats concernant la masse de sol pesé, le volume de sulfate ferreux versé ainsi que la fraction en carbone organique.

Profondeur de	1 m	2 m	3 m	Moyenne	Ecart-type	Intervalle de
l'échantillon						confiance
Masse de sol	1,419	1,160	1,43	1,336	0,116	$1,336 \pm 0,116$
pesé en g						
Volume de						
sulfate	17,7	19,5	19,3	18,833	0,751	$18,833 \pm 0,751$
Ferreux versé						
en ml						
Fraction en						
carbone	0,316	0,084	0,095	0,165	0,095	$0,165 \pm 0,095$
organique en						
%						

Tableau 9 : Résultats d'analyse de la fraction en carbone organique

Suivant ces résultats, on remarque que la fraction en matière organique du sol de notre site est très faible. En dépit de cette valeur, les polluants organiques migrant dans la zone saturé et non-saturé sont faiblement retenue. La validité de la relation linéaire entre les polluants sorbés et ceux qui migrent est de ce fait accrue surtout pour le cas des HAP [46]

A.6. CONCLUSION PARTIELLE

Chacun des caractéristiques du sol ainsi que le sous-sol de notre site sont récapitulés dans le tableau 10

Tableau 10 : Caractéristique du sol étudié

Texture du sol	Sableuse
Granulométrie	0,05 mm de diamètre
Porosité	53,60 ± 2,7 %
Fraction en carbone organique	$0,165 \pm 0,095\%$

Il en résulte que la lithologie de notre est composée essentiellement de sable avec une porosité assez élevée et une fraction en carbone organique assez faible.

B. PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES DE L'AQUIFERE

B.1. CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE

Avec les données de Mr RAFARANDRAINY en 2016, la valeur de la conductivité hydraulique de notre site est présentée dans le tableau 11

Tableau 11 : Paramètres intrinsèques de la nappe

Transmissivité	Epaisseur de l'aquifère	Conductivité hydraulique à saturation
$10^{-3} \mathrm{m.s^{-1}}$	17,5 m	$5,71.10^{-5} \mathrm{m.s^{-1}}$

La valeur de la conductivité hydraulique appartient à la plage de valeur de celle des aquifères sableux.

B.2. GRADIENT HYDRAULIQUE

Les puits P3 et P4 ont été utilisés pour la détermination du gradient hydraulique. Le tableau 12 regroupe les données géographiques des deux puits.

Tableau 12 : Résultats des relevés piézométriques

Puits	P3	P4
Altitude Géographique	10 m	9 m
Profondeur détecté par le piézomètre	3,81 m	4,64 m
Niveaux piézométriques	6,19 m	4,36 m
Distance entre les deux puits	118,30 m	

Compte tenu des valeurs rassemblées dans notre tableau, le gradient hydraulique vaut

i = 0,0154

Le gradient hydraulique de notre aquifère est assez faible due au fait que la topographie est assez faible pour notre site [35]. La validité de la prise de la profondeur du substratum est appuyée par la présence à une profondeur de 11 m d'une structure sablo-argileuse [35]. En définitive, la vitesse d'écoulement de la nappe souterraine est

$$V = 8,8328.10^{-7} \text{m.s}^{-1}$$

On peut dire que l'eau souterraine dans notre site s'écoule faiblement. Il est facile de constater que l'écoulement est laminaire sans avoir recours à la détermination du nombre de Reynolds.

B.3. LA POROSITE EFFICACE

L'opération a été effectuée trois fois sur un même échantillon de sol pour minimiser les erreurs. Le tableau 13 regroupe l'ensemble des résultats effectués lors de la détermination de la porosité efficace

	Volume de sol utilisé en ml	Volume d'eau écoulé en ml	Porosité efficace en %
Essai n°1	17	8	47,058
Essai n°2	17	6,5	38,235
Essai n°3	17	7,1	41,764
Moyenne	17	7,2	42,352
Ecart-type	0	0,5	3,382
Intervalle de confiance	17	$7,2 \pm 0,5$	42,352 ± 3,382

Tableau 13 : Résultats d'analyse de la porosité efficace

Lors des mesures, la porosité efficace varie entre 38,235 % et 47,058 %. Ces valeurs représentent le pourcentage en pores connecté où l'eau circule exactement. En moyenne, la porosité efficace de notre aquifère est

$\theta_e = 42,352 \pm 3,382 \%$

Cette valeur reste cependant élevée par rapport aux valeurs imposées par la littérature qui est de 25 % à 35% [29] du fait que les mesures se sont faites en laboratoires avec des échantillons remaniées.

B.4. CONCLUSION PARTIELLE

Les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère de notre site sont résumés dans le tableau 14 de la page 63 en gardant une unité homogène pour les vitesses sauf pour la conductivité hydraulique.

Tableau 14 : Paramètres hydrodynamiqu	es de l'aquifère
---------------------------------------	------------------

Type d'aquifère	Sableux
Porosité efficace	
	42,352 ± 3,382 %
Conductivité hydraulique à saturation	
	$5,71.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
Gradient hydraulique	0,0154
Vitesse d'écoulement ou vitesse de Darcy	27.8742 m.an ⁻¹
Vitesse réelle d'écoulement de l'eau	
souterraine	$65.8134 \pm 0.052 \text{ m.an}^{-1}$

C. PARAMETRES LIES AUX POLLUANTS

C.1. LE FACTEUR DE RETARD

Le tableau 15 ci-dessous donne les valeurs obtenues pour l'estimation du facteur de retard pour la pollution actuelle sur notre site d'étude.

Tableau 15 : Données reçues concernant l'état de pollution

Année de contamination initiale	2007 [47]
Année mis pour atteindre le point aval	2015
Distance entre la source et le point aval	140,979 m
Vitesse estimé du parcours du polluant	17,6224 m.an ⁻¹
Vitesse d'écoulement de la nappe	$65,8134 \pm 0,052 \text{ m.an}^{-1}$
Facteur de retard	3,7346 ± 0,029

D'après ce résultat, le polluant migre à une vitesse très lente que celui de l'eau due aux interactions avec les particules solides de l'aquifère mais aussi aux phénomènes de dégradation naturelle. Particulièrement, cette interaction marquée par le facteur de retard est cependant modérément faible car la nappe est constituée en majorité prépondérante de sable avec une fraction organique très faible. Ce facteur de retard s'applique cependant à chacun des polluants hydrocarbures existants dans la source de pollution. Il ne distingue en aucun cas la nature physico-chimique de ces derniers (organiques ou inorganiques, neutres ou chargé)

C.2. LA CONCENTRATION EN POLLUANT

Le tableau 16 montre chacun des HAP détecté dans les échantillons d'eaux souterraines sur les différents points de prélèvement. Il est à remarquer les 2 derniers HAP listé par l'US-EPA n'ont pas été détecté par notre appareil.

НАР	P1	P2	P3	P4
Naphtalène	0	14,46	13,85	9,26
Acénaphtylène	0	7,52	9,76	8,43
Acénaphtène	0	4,01	2,83	1,72
Fluorène	0	2,73	2,65	1,14
Phénanthrène	0	2,88	3,74	1,98
Anthracène	0	2,54	2,18	0,87
Fluoranthène	0	2,67	6,2	0,75
Pyrène	0	9,14	1,92	5,58
Benzo[a]anthracène	0	2,35	1,36	4,33
Chrysène	0	0	0	0
Benzo[b]fluoranthène	0	0	0	0
Benzo[k]fluoranthène	0	1,93	2,55	2,49
Benzo[a]pyrène	0	0	0	0
Dibenzo[a,]anthracène	0	2,16	1,78	1,55
Somme des HAP	0	52,38	48,82	31,8

Tableau 16 : Concentration en HAP dans les différents points de prélèvement

Ce tableau 17 nous permet de dire que la concentration en HAP sur notre site varie de 0 à 52,39 mg.L⁻¹. La concentration à 0 μ g.L⁻¹ en P1 montre que la pollution de l'eau souterraine ne se propage pas dans la direction amont de l'eau souterraine ce qui n'est pas le cas pour les autres points des prélèvements. L'OMS impose une norme globale de 0,1 μ g.L⁻¹ pour les eaux souterraines [48]. Ainsi, l'eau souterraine de notre site est potentiellement polluée en HAP qui, sans suivi pourrait causer divers dangers pour les milieux récepteurs.

C.3. LE COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE

Pour chacun des échantillons d'eaux souterraines, on a prélevé chacun de leurs températures respectives dans le tableau 17

Echantillon d'eau de puits	Température en °C
P1	28
P2	27,7
P3	27,9
P4	28,2
Moyenne	28
Ecart-type	0,125
Intervalle de confiance	$28\pm0,\!125$

Tableau 17 : Résultats d'analyse de la température des eaux souterraines

D'après ce tableau, la température de l'eau souterraine se trouve aux environs de $(28 \pm 0,125)$ °C. Cette température élevée est due au fait que la nappe phréatique est peu profonde. Comme nous considérons que la diffusion moléculaire est constante et que l'adsorption se fait à température constante, nous garderons cette température pour le calcul des coefficients de diffusion des HAP pris en compte. Nous pouvons obtenir la valeur de la viscosité par le tableau 18.

Tableau 18 : Valeur de la viscosité de l'eau en fonction de la température [49]

Température en °C	Densité de l'eau en kg.m ⁻³	Viscosité dynamique de l'eau en kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ ou encore en Pa.s
27	996,59	0,000852
28	996,31	0,000833
29	996,02	0,000815
30	995,71	0,000798
31	995,41	0,000781

On en déduit que la viscosité dynamique de l'eau à 28°C est égale à 8,33.10⁻⁴ Pa.s et nous avons pour chacun des HAP détectés les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire D dans le tableau. Compte tenu de la faible valeur des coefficients de diffusion des HAP, un

changement d'unité est effectué, ce qui nous donne la valeur des coefficients de diffusion moléculaires des HAP détectés dans le tableau 19

НАР	D en m ² .an ⁻¹	Ecart-type ∆D	Intervalle de confiance (D $\pm \Delta D$)
Naphtalène	0,03131555	1,29983.10 ⁻⁵	$0,03131555 \pm 1,29983.10^{-5}$
Acénaphtylène	0,02859308	1,18683.10 ⁻⁵	$0,02859308 \pm 1,18683.10^{-5}$
Acénaphtène	0,02839592	1,17865.10 ⁻⁵	$0,02839592 \pm 1,17865.10^{-5}$
Fluorène	0,02729017	1,13275.10 ⁻⁵	$0,02729017 \pm 1,13275.10^{-5}$
Phénanthrène	0,02653797	1,10153.10 ⁻⁵	$0,02653797 \pm 1,10153.10^{-5}$
Anthracène	0,02630024	1,09166.10 ⁻⁵	$0.02630024 \pm 1.09166.10^{-5}$
Fluoranthène	0.0246096	1.02148.10 ⁻⁵	$0.0246096 \pm 1.02148.10^{-5}$
Pvrène	0.0246096	1.02148.10 ⁻⁵	$0.0246096 \pm 1.02148.10^{-5}$
Chrysène	0.02306925	9.57548.10 ⁻⁶	$0.02306925 + 9.57548.10^{-6}$
Benzo[a]anthracène	0.02306925	9.57548 10 ⁻⁶	$0.02306925 \pm 9.57548.10^{-6}$
Benzo[a]pyrène	0.02306925	9.08501.10 ⁻⁶	$0.02306925 \pm 9.08501 \ 10^{-6}$
Benzo[b]fluoranthène	0.02188762	9.08501.10	$0.02188762 \pm 9.08501.10^{-6}$
Benzo[k]fluoranthène	0.02188762	9.08501.10	$0.02188762 \pm 9.08501.10^{-6}$
Benzo[g,h,i]pérylène	0,02085734	8,65737.10 ⁻⁶	$0,02085734 \pm 8,65737.10^{-6}$

Tableau 19 : Valeurs de la diffusion moléculaire dans l'eau des HAP détectés

Les valeurs du coefficient de diffusion dans l'eau des 14 HAP sont en relation avec leur solubilité respective. En effet, le naphtalène étant le composé ayant une solubilité élevé parmi les HAP considérés, il possède également le coefficient de diffusion la plus élevé tandis que le benzo[g,h,i]pérylène est la moins diffusive car peu soluble. Nous utiliserons ces valeurs pour résoudre l'équation de convection-diffusion de chacun de ces HAP. La littérature impose une valeur de $0,0227 \text{ m}^2.\text{an}^{-1}$ pour le Naphtalène à 25°C [50] contre ($0,03131555 \pm 1,29983.10^{-5}$) m².an⁻¹ pour une température de 28°C dans notre cas soit une augmentation de 24%. Ce qui est en concordance parfaite à celui du trichloroéthylène avec un coefficient de diffusion moléculaire de $0,0249 \text{ m}^2.\text{an}^{-1}$ à 20°C et $0,0747 \text{ m}^2.\text{an}^{-1}$ à 30°C avec une différence de 23%

[38]. On remarque aussi à ce stade que comme les HAP sont contenues à l'intérieur des hydrocarbures et que les hydrocarbures sont des phases liquides non-aqueuses, leur coefficient de diffusion est de l'ordre de 2.10^{-9} m².s⁻¹ [51].

D. MODELISATION DU TRANSPORT DE POLLUANT

D.1. PREDOMINANCE DES PHENOMENES MIS EN JEU

Il est possible de simplifier notre équation en calculant le nombre de Péclet grâce à la vitesse réelle d'écoulement de l'eau souterraine, la distance d'observation et pour finir la diffusion moléculaire. Pour chacun des HAP détectés, nous avons les différents nombres de Péclet dans le tableau 20

НАР	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau en m ² .an ⁻¹	Nombre de Péclet
Naphtalène	$0,03131555 \pm 1,29983.10^{-5}$	$324494,865 \pm 0,788$
Acénaphtylène	$0,02859308 \pm 1,18683.10^{-5}$	$326748,777 \pm 0,863$
Acénaphtène	$0,02839592 \pm 1,17865.10^{-5}$	$339988,456 \pm 0,869$
Fluorène	$0,02729017 \pm 1,13275.10^{-5}$	$349622,823 \pm 0,904$
Phénanthrène	$0,02653797 \pm 1,10153.10^{-5}$	$352785,958 \pm 0,930$
Anthracène	$0,02630024 \pm 1,09166.10^{-5}$	377020,398 ± 0,938
Fluoranthène	$0,0246096 \pm 1,02148.10^{-5}$	377020,398 ± 1,002
Pyrène	$0,0246096 \pm 1,02148.10^{-5}$	402193,944 ± 1,002
Chrysène	$0,02306925 \pm 9,57548.10^{-6}$	402193,944 ± 1,069
Benzo[a]anthracène	$0,02306925 \pm 9,57548.10^{-6}$	423904,693 ± 1,069
Benzo[a]pyrène	$0,02306925 \pm 9,08501.10^{-6}$	423904,693 ± 1,130
Benzo[b]fluoranthène	$0,02188762 \pm 9,08501.10^{-6}$	423904,693 ± 1,127
Benzo[k]fluoranthène	$0,02188762 \pm 9,08501.10^{-6}$	444845,622 ± 1,127
Benzo[g,h,i]pérylène	$0,02085734 \pm 8,65737.10^{-6}$	444852,353 ± 1,183

Tableau 20 : Nombre de Péclet pour chaque HAP détecté

D'après ces nombres de Péclet, l'advection et la dispersion mécanique sont prédominant lors du transport des HAP. Les phénomènes de diffusion sont négligeables. De plus, la validité du phénomène est assurée car le nombre de Péclet est encore à environ 10^5 ce qui assure la validité de l'écoulement de Darcy. Et nous avons

$$D_x = \alpha_L v + \tau D \cong \alpha_L v$$
$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_L v_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_e \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda RC$$

Il est facile de constater que la faible valeur de la diffusion implique que les molécules de HAP migrent avec la vitesse de l'eau souterraine. La vitesse utilisée est la vitesse réelle de l'écoulement. Les données collectées concernant les polluants sont récapitulés dans le tableau 21.

НАР	Concentration initiale en μ g.L ⁻¹	Constante de dégradation par année
Naphtalène	14,46	1,95252727
Acénaphtylène	7,52	0
Acénaphtène	4,01	2,2074751
Fluorène	2,73	2,75058405
Phénanthrène	2,88	1,16691445
Anthracène	2,54	0,96471424
Fluoranthène	2,67	0,43321699
Pyrène	9,14	0,63614829
Benzo[a]anthracène	2,35	0,37467415
Chrysène	0	0,26107238
Benzo[b]fluoranthène	0	0,08301164
Benzo[k]fluoranthène	1,93	0,43159849
Benzo[a]pyrène	0	0,41359849
Dibenzo[a]anthracène	2,16	0,51367065
Somme des HAP	52,39	0,85826133
Intervalle de confiance		0,85826133 ± 0,4444803

Tableau 21 : Donnée récoltée concernant les HAP

La dégradation des HAP est donnée par la durée de persistance dans l'environnement qui n'est autre que sa demi-vie [52]. Il est possible alors d'attribuer la perte par dégradation par la moyenne de chacun des HAP considérés.

D.2. SOLUTION DU MODELE POUR LES DEUX METHODES

Comme la dispersion et la convection sont prépondérantes, la solution devient dans notre cas :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \left[exp\left[\left(\frac{x}{2 \, \alpha_L} \right) \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \, \alpha_L}{v_e}} \right) \right] \cdot erfc\left(\frac{x - \frac{v_e}{R} t \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \, \alpha_L}{v_e}}}{2\sqrt{\frac{v_e \, \alpha_L t}{R}}} \right) + exp\left[\left(\frac{x}{2 \, \alpha_L} \right) \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \, \alpha_L}{v_e}} \right) \right] \cdot erfc\left(\frac{x + \frac{v_e}{R} t \sqrt{1 + \frac{4\lambda R \, \alpha_L}{v_e}}}{2\sqrt{\frac{v_e \, \alpha_L t}{R}}} \right) \right] \right\}$$

On peut se faire une idée de l'évolution de la concentration en polluant en fonction du temps et dans l'espace. Pour cela, on appliquera cette solution sur l'ensemble des HAP vu que la dispersion est prédominante. Pour la solution numérique, un programme sur MATLAB en Annexe montre les étapes à suivre pour atteindre la solution numérique de notre équation. Les deux solutions ont été représentées sur une même figure. Les deux modèles ont été simulé à t = 11 ans pour coïncider à l'état actuel c'est-à-dire en 2018. Nous avons obtenu les modèles données par la figure 16 de la page 71.



Figure 16 : Solution des modèles

D'après la figure, le modèle analytique et le modèle numérique montre que la concentration en HAP diminue fortement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source avec une portée supérieur à 150 m. En effet, le modèle analytique et le modèle numérique sont en bon accord. Particulièrement dans notre cas, la partie à 150 m représente le Canal des Pangalanes où des populations y ont implantés leurs foyers et la concentration estimée à ce jour est de 0,3159 μ g.L⁻¹ pour le modèle analytique et 0,3286 μ g.L⁻¹ pour le modèle numérique. La valeur de la concentration à 150 m est de 0,3222 ± 0,0116 μ g.L⁻¹ .Ce qui représente un danger dans le cas où les eaux souterraines sont sujettes à usage alimentaire ou par ingestion accidentelle. Les logements à proximité du canal sont exposés à un énorme risque. Il serait nécessaire d'interdire tout logement à proximité de la raffinerie.

D.3. INTERCOMPARAISONS ET VALIDATION DES MODELES

Il est nécessaire de valider le modèle afin de déterminer le rapprochement des concentrations obtenues par rapport à ceux mesurées et de déduire les causes qui pourraient provoquer l'écart [53]. On effectue, pour cela un traitement de donnée notamment le coefficient de corrélation pour satisfaire le modèle par rapport à notre situation.

Tableau 22 : Tableau d'intercomparaison des résultats

Point de prélèvement	Concentration mesurée en µg.L ⁻¹	Concentration prédit par la solution analytique en μ g.L ⁻¹	Concentration prédit par la solution numérique en $\mu g.L^{-1}$
P2	52,390	52,390	52,390
P3	48,82	22,944	27,706
P4	38,1	0,541	1,756
Coefficient de corrélation	$R^2 = 0,936$ entre le modèle analytique et les mesures $R^2 = 0,946$ entre le modèle numérique et les mesures		
Erreur quadratique moyenne	RMSE = 26,332 entre le modèle analytiques et les mesures RMSE = 24,267 entre le modèle numérique et les mesures		

Les valeurs de ce tableau montrent que la concentration diminue lorsque l'on s'éloigne de la source dans les trois cas. De plus, le modèle analytique et le modèle numérique montrent une forte corrélation par rapport à la réalité avec $R^2 > 0.8$. Ce qui permet de dire que le modèle utilisé permet de prédire la concentration en fonction du temps et de l'espace dans notre cas. Cependant, les erreurs commises par les deux modèles sont assez élevées. Cette sousestimation s'explique par le fait que l'un des paramètres du modèle influe beaucoup notamment le modèle de dégradation car les HAP sont considérés comme persistant et que le modèle de dégradation du premier ordre ne simule pas exactement cette dégradation. Une autre hypothèse est de réfléchir à l'existence d'une autre source de pollution en amont de notre site mais cette hypothèse est en contradiction avec les mesures qu'on a effectuées.

E. ETUDE COMPARATIVE

Nous allons essayer de comparer notre étude par rapport aux travaux d'Hassan A. Saleem *et al* sur la validité de notre modèle. En effet, cette partie est une étape importante car elle démontre à la fois la précision du modèle qu'on a utilisé par rapport à ceux déjà effectué. Le tableau 23 montre la corrélation et l'erreur commise par rapport à celles de la réalité pour les deux articles.

Tableau 23 : Tableau de comparaison de notre modèle et celui de A.Saleem et al.

	Coefficient de corrélation	Erreur quadratique moyen
Notre modèle numérique	0,94	24,267
Modèle de l'article	0,86	0,2

D'après ce tableau, on peut dire que le facteur de retard ainsi que la dégradation influence beaucoup la précision du modèle car il présente un coefficient de corrélation de 94% contre 86% pour le modèle de Saleem *et al.* L'erreur commise par notre modèle est assez considérable lié soit à la présence de pollution autre que la source considéré, soit aux paramètres qui ont variés au cours du temps à cause de phénomène imprévisible. Un modèle plus complexe pourrait réussir à les prendre en compte.

Pour cette troisième partie, on peut dire que chacun des paramètres régissant le mouvement des HAP par rapport à notre site d'étude décrit son comportement plus particulièrement les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau malgré le fait que leurs détermination reste le plus difficile et que l'expression empirique utilisé donne une valeur de confiance par rapport à celui de la littérature. En conséquence, le modèle corrèle bien avec les mesures mais l'erreur est élevée due à une sous-estimation des concentrations sous l'effet de dégradation. Il serait intéressant si le modèle établi décrit l'ensemble total des phénomènes qui régi le transport mais aussi le devenir des polluants dans l'espace et dans le temps

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

En guise de conclusion, on peut dire que la connaissance de l'évolution spatio-temporelle de la concentration en polluant reste un enjeu de taille quant à la technique de dépollution du point de vue socio-économique. Il est souvent difficile d'effectuer un suivi de l'évolution d'un polluant dans un site quelconque. Suite à cela des modèles mathématiques rassembles les aspects mis en jeu pour déduire une relation reliant la quantité de polluant en fonction du temps et de l'espace. D'un point de vue théorique, notre étude se tourne dans ce domaine tout en essayant de se rapprocher le plus possible des phénomènes mises en jeu.

La raffinerie de Toamasina fut le site assiégé par des doutes concernant la pollution de la nappe souterraine à cause des activités antécédentes. Les puits de captages de la population avoisinante sont à priori pollués par la raffinerie si bien que d'autres pollutions loin d'elle peuvent être aussi entrainées. L'importance de la modélisation entre aussi dans un plan juridique pouvant représenter une preuve rigoureux.

En pensant que la végétation ferait office de traitement pour les déchets pétroliers, la raffinerie ne s'est pas douté que la pollution pouvait encore migrer.

Pour les mouvements des polluants, l'équation de convection-diffusion-dispersion reste le modèle physique pouvant décrire ce phénomène. Dans notre cas, on considère les 16 HAP dont 14 ont seulement été détecté sont des polluants organiques apolaires et neutre dont les coefficients de diffusion sont de l'ordre de 10^{-9} m².s⁻¹ due à leurs hydrophobicités ainsi qu'un facteur de retard de 3,7346. L'eau souterraine de notre aquifère sableux de granulométrie fine à 0,05 m, d'une porosité efficace de 42,352 ± 3,382 % s'écoule, à une faible vitesse de 65.8134 ± 0,052 m.an⁻¹. La dégradation des HAP a été prise par rapport à la moyenne des 14 HAP détectés et qui vaut 0,85826133 ± 0,4444803 par année. Le résultat obtenu avec la solution analytique et la solution numérique corrèle fortement à ceux mesurée avec une valeur de $R^2 > 0,8$ mais l'erreur commise est élevé. Notre modèle prédit le mouvement de transport des HAP excepté les phénomènes de dégradation.

Comme le modèle présente encore un erreur assez élevé, il serait intéressant d'améliorer notre modèle pour se rapprocher de la réalité en prenant en compte tous les phénomènes susceptibles. Une autre recommandation est l'approfondissement des mécanismes de sorption, diffusion et dégradation qui sont assez vaste pour l'échelle de terrain. Récemment, le modèle type « boîte noirs » utilisant les réseaux de neurones peuvent prendre en compte ces derniers uniquement par la connaissance d'un jeu de donnée d'entrées sans toucher au système proprement dit. Ce modèle type Intelligence artificielle est intéressant lorsqu'il est impossible de faire des mesures sur terrains telles que les polluants gazeux, les nappes assez profondes. Une fois le modèle amélioré, il est possible de l'appliquer à d'autres sites pollués par les hydrocarbures.

Rapport-gratuit.com

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Mbuk J.O, Adejuwon C.J, (2011) "Biological and physicochemical propreties of shallow wells in Ikorodu Town, Lagos Nigeria," *Journal of Geology and Mining Research*, pp. 161-168.
- [2] Kumar P, Singh CK, Sahu N, Verma RL, THakur JK, Mukherjee S Avtar K, (2013) "Hydrogeochemical assessment of groundwater quality of Bundelkhand, India using statistical approach," *Exposition Health*, pp. 105-115.
- [3] Manish C., Ong S.H., Das S. Shubham Jaiswal, (2016) "Numerical Solution of One-Dimensional Finite Solute Transport System with First type Boundary Condition," *Applied Computational Math*, vol. III, pp. 3035-3045.
- [4] Zhe Yin, Lingyu Li, (2017) "Numerical Simulation of Groundwater Pollution Problems Based on Convection Diffusion Equation," *American Journal of Computational Mathematics*, pp. 350-370.
- [5] Ali M. S., Amro E., Hassan A., (2019) "Solute transport model for groundwater contamination in Wadi Bani Malik, Jeddah, Saudi Arabia," *Arabian Journal of Geosciences*, pp. 1-10.
- [6] Bourgois J., Moscowicz P., (1997) Etat de l'art de la simulation des transferts de polluants dans les sols. Lyon: RECORD, 130 p.
- [7] INERIS, (2010) Jeux d'équations pour la modélisation des expositions liées à la contamination d'un sol ou aux émissions d'une installation industrielle, 252 p.
- [8] Lemière B., Chiron S. Jeannot R., (2000) *Guide methodologique pour l'analyse des sols pollués*. Paris: BRGM, 103 p.
- [9] Professeur Hatem Ben Romhdane, *Hydrocarbures saturés Alcanes et Cycloalcanes*. Faculté des Sciences de Tunis: Classification Hydrocarbures.
- [10] Potocki B.B., Santodonato J. Menzie C.A., (1992) "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment," *Environmental Science and Technologies*, pp. 1278-1284.
- [11] Teillard L.H, Keith W.A., (1979) "Priority pollutants. 1. A perspective view," *Environmental Science and Technology*, pp. 416-423.
- [12] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY US EPA, (1993) Part 503-Standards for Use or Disposal of Sewage Sludge. Federal Register 5.
- [13] Singh O.M., Jain R.K., Samantha S.K., (2002) "Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation review," *Trends in Biotechnology*, pp. 243-248.

- [14] Juhasz A.L., Naidu R., (2000) "Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial dégradation of benzo[a]pyrène," *International Biodeterioration & Biodegradation*, pp. 57-88.
- [15] Rababah A., Matsuzawa S., (2002) "Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthène. II – Recirculating photodégradation technique," *Chemosphere*, pp. 49-57.
- [16] Hill A.J., Ghoshal S., (2002) "Micellar solubilization of naphthalene and phenanthrene from nonaqueous-phase liquids," *Environmental Science and Technology*, pp. 3901-3907.
- [17] Millette D., Tyagy Y. D. et Samson R. Renoux A.Y., (1999) "Detoxification of fluorene, phenanthrene, carbozole and p-cresol in columns of aquifer sand as studied by the Microtox® assay," *Water Ressource*, pp. 2045-2052.
- [18] Szegila et Dipple, (1998) DNA adduct formation by polycyclic aromatic hydrocarbon dihydrodiol.
- [19] Vasudevan M., Suresh Kumar G., Indumathi M., Nambi M Berlin, (2015) "Numerical modelling on fate and transport of petroleum hydrocarbons in an unsaturated subsurface system for varying source scenario," *Journal of Earth System and Science*, pp. 655-674.
- [20] Lahcen Ait-Ssi, (1993) Modélisation stochastique du transfert des pesticides dans les sols et les eaux souterraines. Application à la vulnérabilité des puits. Québec.
- [21] Quirk J. M Millington R. J., (1961) "Permeability of porous solids," *Trans. Faraday Soc*, pp. 1200-1207.
- [22] Renu V., Suresh Kumar G., (2016) "Numerical Modeling on Benzene Dissolution into Groundwater and Transport of Dissolved Benzene in a Saturated Fracture-Matrix Syste," *Environmental Process*, pp. 781-802.
- [23] Frédéric Jouannin, (2004) Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. Lyon.
- [24] Grathwohl P., (1998) Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [25] Yang Y. S., Du X., Cao Y., Lei Y., Yang M., (2013) "Fate and Transport of Petroleum Hydrocarbons in Vadose Zone: Compound-specific Natural Attenuation," *Water Air Soil Pollution*, pp. 1-14.
- [26] Clement T.P., Sethi R., Molfetta A.D., Rolle M., (2008) "–304 Rolle M, Clement TP, Sethi R, Molfetta AD (2008) A kinetic approach for simulating redox-controlled fringe and core biodegradation processes in groundwater: model development and application to a landfill site in Piedmont," *Hydrologie Process*, pp. 4905-4921.

- [27] Simpkins S., Alexander M., Schmidt S.K., (1985) "Models for the kinetics of biodegradation of organic compounds not supporting growth," *Applied Environmental Micorbiology*, pp. 323-331.
- [28] Manconi A., Grandel S., Dahmke A. Schafer D., (2005) Consequence of different kinetics approaches for simulation of microbial degradation on contaminant plume development. New York.
- [29] Davis G. B., Barry D. A., Miller C. T., Prommer H., (2003) Modeling the fate of petroleum hydrocarbons in groundwater. Proceedings of the fifth national workshop on the assessment of site contamination. Australie.
- [30] Thierry Blondel, (2001) *Pollution souterraine : paramètres et parametrage des Modèles en écoulement et en transport de polluants*, 120 p.
- [31] Schotting R.J., Prommer H., Davis G.B., Ham P.A.S., (2004) "Effects of hydrodynamic dispersion on plume lengths for instantaneous bimolecular reactions," *Advance Water Research*, pp. 803-813.
- [32] Ministère de L'Agriculture, de L'Elevage et de la Pêche, (2003) *Monographie de la région de Toamasina*. Antananarivo, 171 p.
- [33] Rakotoarisoa Manandaza Albert, (2016) Essais de traitement de la nappe phréatique d'un site pollué en hydrocarbrue : Cas des puits de la Société Galana Raffinerie Terminal Toamasina. Antananarivo, 87 p.
- [34] Clément Mathieu, Jean Lozet, (1997) Analyse physique des sols. Paris: DUNOD, 192 p.
- [35] Rafarandrainy Rolland, (2016) Impact de l'occupation du sol sur la qualié de la nappe d'eau souterraine: cas de la ville de Toamasina. Antananarivo, 98 p.
- [36] Rajaona Rafihavanana Andrianaivoravelona, (2018) *Dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux usées*. Antananarivo. 15 p.
- [37] Worch E., (1993) "Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe," *Vom Wasser 81*, pp. 289-297.
- [38] Solenn Cotel, (2009) Etude des transferts sol/nappe/atmosphère/bâtiments; Application aux sols pollués par des Composés Organiques Volatils. Grenoble: HAL, 207 p.
- [39] Nav K.. Mahato, Naveen Kumar Mritunjay K. Singh, (2015) "Pollutant's Horizontal Dispersion Along and Against Sinusoidally Varying Velocity from a Pulse Type Point Source," *Acta Geophysica*, pp. 214-231.
- [40] Sultana Begam, Chandan Kumar Thakur, Vijay P. Singh Mritunjay Kumar Singh, (2018) "Solute transport in a semi-infinite homogeneous aquifer with a fixed point source concentration," *Environ Fluid Mech*, pp. 1121-1142.

- [41] L.Ait El Hadji-Bélisle, (2006) Modélisation de la diffusion d'un polluant dans le sol avec une équation aux dérivées partielles. Résolution à l'aide de la Transformée de Laplace. Montréal: MAGI. 16 p.
- [42] Jean Lavoine, Serge Colombo, (1972) *Transformations de Laplace et de Mellin, Formulaires, Mode d'utilisation*. Paris, quai des Grands-Augustins: Gauthier-Villars, 177 p.
- [43] Eric Goncalvès da Silva, (2005) *Méthodes et Analyse Numériques*. Grenoble: HAL, 100 p.
- [44] Brachet Matthieu, (2014) Introduction à l'approximation des équations aux dérivées partielles Les différences finies. Lorraine, 32 p.
- [45] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2015) *Détermination de la granulométrie*. Québec: Québec, 11 p.
- [46] Direction Générale operationnelle de l'agriculture, des ressources naturelles et de l'environnement, (2019) *Guide de réference pour l'étude de risque*. Wallon. 8 p.
- [47] Andrianantenaina Harison Dany, (2007) Pollution des sols par les 16 HAPde la liste US-EPA du site Galana Raffinerie Terminal Toamasina-Madagascar. Antananarivo, 106 p.
- [48] Nicole Merlet, Coll Bernard Legube, (2009) L'analyse de l'eau. Paris: DUNOD, 1579 p.
- [49] Thermexcel. (2004) Eau, masse volumique, enthalpie, viscosité specifique, pression atmospherique, vapeur saturante.
- [50] Bisson A.M., James H.C., Marescaux N. M., Marlière, (2015) *NAPHTALÈNE*. Paris: INERIS, 93 p.
- [51] Ministère de l'Amenagement du Territoire et de l' Environnement, (1999) "Intercomparaison des methodes et des modèles de migration de polluants dans le sol," Paris, 11 p.
- [52] Calvet R., Schiavon M., Soulas G., Barriuso E., (1996) "Les pesticides et les polluants organiques des sols" *Le sol, un patrimoine menacé?*, pp. 279-296.
- [53] Claire Rollin, Guillaume Masselot, Salvador Jordana Fabrice Quiot, (2014) Simulation du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines: recommandations pour le choix du modèle et de la démarche. Paris: ADEME, 7 p.

REFERENCES WEBOGRAPHIQUES

https://www.thermexcel.com/french/tables/eau_atm.htm

ANNEXE 1 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION ANALYTIQUE SUR MATLAB

```
FICHIER MATLAB QUI DEFINIT L'EXPRESSION DE LA SOLUTION ANALYTIQUE
function [ C ] = solution( x,t,ve,lambda,R,C0,alphaL )
      % les variables mises en jeu dans notre équation
      C = (C0./2) \cdot (exp((x./(2*alphaL) \cdot (1-
      sqrt(1+(4.*lambda.*R*alphaL)./ve)))).*(erfc((x-
      (ve*t./R)).*sqrt(1+(4.*lambda.*R.*alphaL./ve))./(2*sqrt(ve*alphaL*t./
      R))))+
      exp((x/(2*alphaL).*(1+sqrt(1+(4*lambda.*R.*alphaL)./ve)))).*(erfc((x+
      (ve*t./R)).*sqrt(1+(4*lambda.*R.*alphaL./ve))./(2*sqrt(ve*alphaL*t./R
     ))))))
end
FICHIER MATLAB QUI TRACE LA SOLUTION ANALYTIQUE
x = 0 :1 :150 % la distance x
t = 11; % le temps d'estimation est de 11 ans
ve = 65.8134; % vitesse exprimée en m par an
lambda = 0.8582; % la constante de dégradation par année
R = 3.7346; % le facteur de retard
C0 = 52.39; % la concentration initiale
alphaL = 14.0979 % le coefficient de dispersion longitudinale en m
C = feval('solution',x,t,ve,lambda,R,C0,alphaL); % insérer chacun des
valeurs dans la fonction
plot(x,C,'r-*') % traçage de C en fonction de x
grid on % affichage des grilles
hold on
```

ANNEXE 2 : PROGRAMMATION DE LA SOLUTION NUMERIQUE SUR MATLAB

```
clear all; clc; % réinitialisation du programme
alphaL = 14.0979; % le coefficient dispersion longitudinale en m
ve = 65.8134; % la vitesse réelle d'écoulement de l'eau dans la nappe en
m/an
lambda = 0.8582; % la constante de dégradation des 14 HAP
Dx = alphaL*ve; % la dispersion longitudinale en m<sup>2</sup>/an
R = 3.7346; % le facteur de retard
dx = 1; % le pas d'espace à chaque 25.555m
dt = 11; % on établit le lien entre dx et dt
Tmax = 11; % le temps final de la simulation
a = 0; % le point source
b = 150; % le point d'observation à 150 m celui du canal
nx = (b-a)/dx; %
                 maillage de l'espace
nt = Tmax/dt; % maillage aller jusqu'à t = 12 ans
x = 0:dx:b % discrétisation de l'espace jusqu'à 150m
t = 0:dt:Tmax; % discrétisation du temps jusqu'à 12 ans
r = (Dx*dt)/(R*dx*dx) % premier coefficient de la matrice
s = (ve*dt) / (R*dx); % deuxième coefficient
q = lambda*dt; % le troisième coefficient
C0 = 52.39; % la concentration initiale en HAP
Cla = -(r+s)*CO; % la condition limite de N
Clb = 0;
%%% séquençage pour l'initialisation du vecteur N
for i=1:nx-1
    N(i) = 0; % vecteur colonne
end
N(1) = Cla; % la première condition
N(nx-1) = 0; % la dernière condition
%%% initialisation de la matrice tridiagonale A
for i=1:nx-2
    A(i,i) = 1+2*r+q; % les coefficients de la diagonale centrale
    A(i+1,i) = -r-s; % les coefficient de la diagonale inférieur
    A(i,i+1)= s-r; % les coefficient de la diagonale supérieur
end
A(nx-1,nx-1) = 1+2*r+q; %% la dernière terme
%%% les conditions initiales et les conditions aux limites
for i=1:nx+1
```

```
if (x(i)==0)
        ci(i) = C0; % la concentration initiale
    else
       ci(i) = 0; % la condition finale
    end
end
for i=1:nx-1
    h(i) = ci(i+1); % l'intérieur du vecteur ci lui-même
end
k = 1; % initialisation des indices
h = h';
I = eye(nx-1); % la matrice identité
while (k < nt+2)
    for i= 1:nx-1
       w(i, k) = h(i);
    end
   h = (A \setminus I) * (h - N');
   k = k+1;
end
%%% insertion des conditions initiales et les conditions aux limites
for i= nx:-1:2
    for k = nt+1:-1:2
       w(i, k) = w(i-1, k);
    end
end
for k = 1:nt+1
   w(1, k) = C0
   w(nx+1, k) = 0
end
plot(x,w,'Linewidth',2); % affichage de C en fonction de T
grid on;
hold on
```