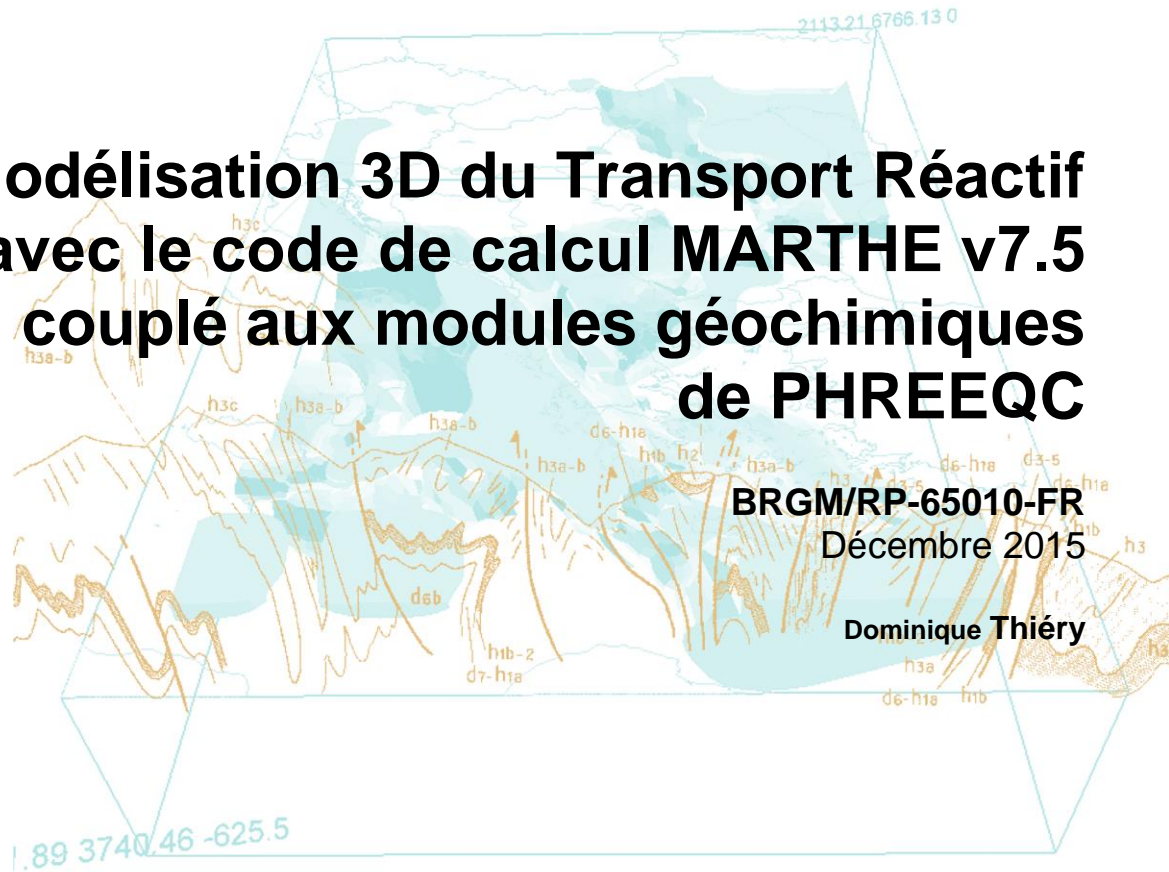




Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplé aux modules géochimiques de PHREEQC



BRGM/RP-65010-FR
Décembre 2015

Dominique Thiéry



Géosciences pour une Terre durable

brgm


Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplé aux modules géochimiques de PHREEQC

BRGM/RP-65010-FR
Décembre 2015

Travail réalisée dans le cadre des projets
de Développement du BRGM 2014-2015

Dominique Thiéry

<p>Vérificateur :</p> <p>Nom : M. Pettenati</p> <p>Date : 17/12/2015</p> <p>Signature :</p> 
--

<p>Approbateur :</p> <p>Nom : S. Lallier</p> <p>Date : 07/01/2016</p> <p>Signature :</p> 

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots-clés : Transport réactif, Modélisation géochimique, Code de calcul MARTHE, Couplage PHREEQC, Hydrosystèmes.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Thiery D. (2015) – Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplé aux modules géochimiques de PHREEQC. Rapport BRGM/RP-65010-FR, 164 p., 88 fig.

© BRGM, 2015, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Ce rapport présente l'utilisation du code de calcul MARTHE® du BRGM, version 7.5 de Décembre 2015, pour réaliser des calculs de transport réactif.

Le transport réactif est pris en compte par couplage des fonctionnalités suivantes :

- Transport de masse et de transfert thermique : du code MARTHE du BRGM (Thiéry 2015c)
- Réaction géochimique : des modules de calculs du code PHREEQC de l'USGS. (Parkhurst et Appelo, 2013, Parkhurst et Wissmeier, 2015)

Le couplage des codes MARTHE avec PHREEQC a été réalisé avec les conseils et l'assistance de Laurin Wissmeier que nous remercions.

Les calculs de transport réactif peuvent être réalisés dans un écoulement en régime hydraulique permanent ou transitoire :

- En zone saturée ou non saturée,
- En 3D, en 2D, en coupe ou en symétrie radiale.

Le transport réactif est intégralement couplé :

- Au calcul hydrodynamique du champ de charge hydraulique ou du champ de pression hydraulique, y compris dans le cas où ces écoulements dépendent d'un gradient de densité du fluide ou d'un gradient thermique.
- Au calcul de transfert thermique
- Au calcul de transport de masse

Il est possible de prendre en compte les phénomènes d'évaporation ou d'évapotranspiration.

Les calculs de transport se font au choix :

- Par la méthode TVD (Total Variation Diminishing) ;
- Par la méthode des différences finies « DF » ;
- (Par la méthode des caractéristiques « MOC ». Cette méthode n'est cependant pas toujours opérationnelle pour les calculs avec transport réactif.)

Le rapport présente successivement :

- Les variables et les termes utilisés.
- Le principe de la modélisation du transport réactif avec le code de calcul MARTHE®.
- Les paramètres du code de calcul relatifs au transport de masse.
- La mise en œuvre pratique de la modélisation du transport réactif.
- Des cas d'application et de vérification du code de calcul.

Des informations détaillées sur le code de calcul MARTHE du BRGM sont disponibles sur le site : <http://marthe.brgm.fr/>

Sommaire

1. Introduction	13
2. Domaine d'application du code de calcul MARTHE pour les calculs de transfert réactif	15
3. Principe de la modélisation du transport réactif par couplage avec les modules géochimiques de PHREEQC-RM	17
3.1. PRINCIPE GÉNÉRAL DU COUPLAGE ENTRE LE TRANSPORT ET LES RÉACTIONS GÉOCHIMIQUES.....	17
3.2. INTÉRÊT DE CE TYPE DE COUPLAGE	18
3.3. TERMINOLOGIE UTILISÉE DANS MARTHE-PHREEQC	19
3.4. LIMITES D'APPLICATION	19
3.5. AVANTAGES DU CODE DE CALCUL MARTHE-PHREEQC	20
3.6. UNITÉ DES DONNÉES GÉOCHIMIQUES	21
3.7. CONVERSIONS D'UNITÉ DE CONCENTRATION.....	22
3.8. LES ÉCHANGES D'INFORMATION ENTRE LE CODE DE TRANSPORT MARTHE ET LE MOTEUR GÉOCHIMIQUE PHREEQC.....	23
3.8.1. Étape d'initialisation	23
3.8.2. Étape de calcul	26
4. Fichiers pour le transport réactif.....	29
5. Brève description du fichier PHREEQC.....	35
5.1. PRINCIPES GÉNÉRAUX POUR UNE SIMULATION AVEC PHREEQC, SANS COUPLAGE AVEC UN CODE DE TRANSPORT EXTERNE.....	35
5.1.1. Organisation générale du fichier d'entrée PHREEQC	35
5.1.2. Syntaxe des mots-clés, des identificateurs et des noms de symboles chimiques	36
5.1.3. Valeurs par défaut et unités dans le « fichier PHREEQC »	36
5.2. SPÉCIFICITÉS POUR UN CALCUL DE TRANSPORT RÉACTIF AVEC MARTHE	38
5.2.1. Liste des mots-clés qui ne doivent pas apparaître dans le fichier.....	38
5.2.2. Principaux mots-clés qui peuvent apparaître dans le fichier.....	39
5.2.3. Les concentrations récupérées par MARTHE lors de l'initialisation.....	40
5.2.4. Définition des cinétiques de réaction pour les minéraux (bloc « RATES »)	41
5.2.5. Les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch ».....	42

5.3. CRÉATION D'UN COMPOSANT « TRACEUR ».....	43
5.4. CRÉATION D'UN GAZ (QUASI) INERTE	44
6. Les fichiers toujours nécessaires pour une simulation de transport réactif....	45
7. Le fichier des paramètres généraux de calcul	49
7.1. PARAMÈTRES DU PARAGRAPHE : GÉOCHIMIE	50
7.2. AUTRES PARAGRAPHES DU FICHIER DES PARAMÈTRES GÉNÉRAUX AYANT DES SPÉCIFICITÉS POUR LE TRANSFERT RÉACTIF	53
7.2.1. Paramètres de : Sauvegarde et de contrôles.....	54
7.2.2. Paramètres de définition des : Unités des données	56
7.2.3. Paramètres des : Options de Géométrie, États de Référence, Processeurs 57	
7.2.4. Paramètres du paragraphe : Couplage et transport.....	58
7.2.5. Paramètres du paragraphe : Concentration et trajectoires.....	60
7.2.6. Paramètres du paragraphe : Température , effets Thermiques	61
7.2.7. Paramètres du paragraphe : Réseau hydrographique : Rivières, Drains, Lacs 62	
7.2.8. Contrôles sur écran en cours de calcul.....	62
7.2.9. Allègement des écritures sur le fichier « bilandeb.txt »	62
7.3. PARAGRAPHE D'« INITIALISATION AVANT CALCULS »	63
8. Mise en œuvre d'un calcul de transport réactif	65
8.1. ÉTAPE D'INITIALISATION	65
8.2. ÉTAPE DE CALCUL.....	68
8.3. MODIFICATIONS DE CONCENTRATIONS OU INTRODUCTION DE TERMES SOURCES.....	69
8.4. RÉSULTATS DE CALCUL POUVANT ÊTRE SAUVEGARDÉS	78
8.4.1. Sauvegarde de champs calculés	78
8.4.2. Sauvegarde d'historiques dans des mailles particulières.....	80
9. Exemples d'application et de vérification	83
9.1. DISSOLUTION DE CALCITE AVEC APPARITION DE DOLOMITE	85
9.1.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques.....	85
9.1.2. Le fichier PHREEQC	85
9.1.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE.....	87
9.1.4. Calcul d'initialisation	89
9.1.5. Simulation pendant 21000 secondes.....	90
9.2. DISSOLUTION DE CALCÉDOINE PAR DE LA SOUDE : « TEST DE LA SILICE » 93	

9.2.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	93
9.2.2. Solution analytique.....	93
9.2.3. Le fichier PHREEQC.....	94
9.2.4. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE	95
9.2.5. Calcul d'initialisation.....	97
9.2.6. Simulation pendant 300 jours.....	97
9.3. ÉQUILIBRE GYPSE – ANHYDRITE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	101
9.3.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	101
9.3.2. Le fichier PHREEQC.....	102
9.3.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE	103
9.3.4. Calcul d'initialisation.....	106
9.3.5. Simulation pendant 750 heures.....	106
9.4. TRANSPORT AVEC ÉCHANGE CATIONIQUE	109
9.4.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	109
9.4.2. Le fichier PHREEQC.....	109
9.4.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE	110
9.4.4. Simulation pendant 86400 secondes	111
9.5. OXYDATION DE LA PYRITE	115
9.5.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	115
9.5.2. Le fichier PHREEQC.....	116
9.5.3. Simulation pendant 60 ans avec introduction d'Oxygène et de NaCl	117
9.6. OXYDATION AVEC CINÉTIQUE D'OXYDATION DU FER.....	121
9.6.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	121
9.6.2. Quelques extraits du fichier PHREEQC	121
9.6.3. Simulation pendant 150 jours.....	123
9.7. BIOÉGRADATION AÉROBIE DU XYLÈNE AVEC AUGMENTATION DE LA BIOMASSE	127
9.7.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	127
9.7.2. Adaptations du fichier PHREEQC	127
9.7.3. Calcul pendant 7 jours	128
9.8. ÉCOULEMENT D'EAU DE MER AVEC ÉVAPORATION PROGRESSIVE	131
9.8.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques	131
9.8.2. Le fichier PHREEQC.....	132
9.8.3. Extraits du fichier des paramètres généraux de MARTHE	134
9.8.4. Simulation pendant 2000 jours.....	135
9.9. ÉCOULEMENT 3D EN RÉGIME PERMANENT AVEC DÉGRADATION EN CHAÎNE	139
9.9.1. Description de l'écoulement et des taux de dégradation	139
9.9.2. Simulation pendant 400 jours.....	140

9.10.	INFILTRATION D'UN PESTICIDE (ALDICARBE) DANS UN SOL NON SATURÉ STRATIFIÉ AVEC CINÉTIQUE DE DÉGRADATION.....	143
9.10.1.	Description de l'écoulement.....	143
9.10.2.	Dégradation de l'Aldicarbe.....	144
9.10.3.	Simulation pendant 3.5 jours	146
9.11.	MODÉLISATION 2D D'UN PANACHE D'URANIUM PAR DRAINAGE MINIER ET CAPTURE PAR RÉDUCTION.	151
9.11.1.	Description de l'écoulement et des compositions chimiques.....	151
9.11.2.	Le fichier PHREEQC	152
9.11.3.	Simulation pendant 40 ans	156
10.	Glossaire appliqué au code MARTHE ®.....	159
11.	Références bibliographiques	163

Liste des figures

Figure 1 – Exemple de fichier « Sélection d'Espèces ou Infos à récupérer ». Dans cet exemple, les éléments « pe » et « dk_Quartz » ne seront pas récupérés.....	32
Figure 2 – Sélection du fichier « Profil d'utilisation ».....	46
Figure 3 – Exemple de fichier profil d'utilisation avec : Transport de masse + Calcul de la température + couplage géochimique PHREEQC.	47
Figure 4 – Sélection du fichier des « Paramètres Généraux ».	49
Figure 5 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe de sauvegarde et contrôles.	54
Figure 6 – Paramètres généraux : Paragraphe des unités de données.	56
Figure 7 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe Options de Géométrie, etc.	57
Figure 8 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe « Couplage et transport ».....	58
Figure 9 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe « concentration et trajectoires ».	60
Figure 10 – Exemple de fichier « nomchim.txt » généré lors de l'initialisation.....	66
Figure 11 – Exemple de fichier « List_Chemical.txt » généré lors de l'initialisation.....	66
Figure 12 – Fichier « Noms des Éléments et Espèces géochimiques ». Les éléments « pe » et « dk_Quartz » ne seront pas récupérés.	67
Figure 13 – Pour les mailles situées dans les « Zones Géométriques » n°12 à 15 :Affectation de la concentration $1.124 \cdot 10^{-4}$ mol/L au composant n°4.	73
Figure 14 – Pour les mailles de toutes les lignes, de toutes les couches de la colonne n°1 :Affectation de la concentration $2.342 \cdot 10^{-4}$ mol/L au composant (« total ») n°2.	73
Figure 15 – Pour les mailles de toutes les lignes, de toutes les couches de la colonne n°40 : Affectation aux concentrations de tous les composants, des valeurs de la colonne n°1 du fichier de nom « List_Conc_Didactic.prn ».	74
Figure 16 – Dans les zones n°5 à n°9 : Affectation aux concentrations extérieures de tous les composants, des valeurs de la colonne n°2 du fichier de nom « List_Conc_Didactic.prn ».	74

Figure 17 – Dans les couches n°2 à n°13 : Affectation aux concentrations extérieures de tous les composants, des valeurs du fichier « =9999 », c'est-à-dire de la valeur 9999 à chacun des composants.	75
Figure 18 – Dans les couches n°2 à n°13 : Affectation de la valeur 9999 à la concentration extérieure du composant n°1. Comme on affecte une concentration extérieure égale à 9999 à au moins un composant => Cela imposera la concentration de tous les composants.....	75
Figure 19 – Pour les mailles des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7 : Affectation du flux massique $1.325 \cdot 10^{-5}$ mol/unité de temps au composant n°3.	76
Figure 20 – Pour les mailles des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7, pour tous les composants : Affectation de Diracs de masse dont les valeurs sont dans la colonne n°3 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en moles.....	76
Figure 21 – Dans tout le domaine : Affectation aux concentrations du composant n°7, des valeurs de la « Grille Marthe » de nom « Champ_Conc_Didactic.prn ».	77
Figure 22 – Dans les « Zones de Sol » n°4 à n°9 : Affectation aux concentrations de la recharge de tous les composants, des valeurs de la colonne n°4 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en mol/L.....	77
Figure 23 – Sauvegarde du champ de la concentration du composant n°8.	79
Figure 24 – Sauvegarde de la concentration et de la variation de concentration de tous les minéraux.	79
Figure 25 – Sauvegarde des champs de valeurs de toutes les « Espèces ou Infos ».	80
Figure 26 – Historique des concentrations de tous (« * ») les minéraux de la maille : colonne n°32, ligne n°11, couche n°6.....	81
Figure 27 – Historique des valeurs de l'« Espèce ou Info » n°3 de la maille : colonne n°32, ligne 13, couche n°4.	81
Figure 28 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier PHREEQC.....	86
Figure 29 – Simulation « Calcite Dolomite » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE. 88	
Figure 30 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier « nomchim.txt » généré.....	90
Figure 31 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier « List_Initial_Conc.prn » généré lors de l'initialisation.....	90
Figure 32 – Simulation « Calcite Dolomite » : concentrations en Dolomite et en Calcite. Concentrations en « mol/kg de sol » : Trait = Marthe-Phreeqc-RM, Symbole = Phreeqc.	91
Figure 33 – Simulation « Calcite Dolomite » : concentrations des composants Ca, Mg et Cl. Trait = Marthe-Phreeqc-RM, Symbole = Phreeqc.	92
Figure 34 – Simulation « Calcite Dolomite » : Profil du pH. Trait = Marthe-PHREEQC-RM, Symbole = PHREEQC.	92
Figure 35 – Simulation « Calcédoine-Soude » : Fichier PHREEQC.....	94
Figure 36 – Simulation « Calcédoine-Soude » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.96	
Figure 37 – Évolution du pH en deux points situés à 150 m en aval du point d'injection. (En rouge : MARTHE-PHREEQC-RM ; en bleu : Solution analytique).	98
Figure 38 – Évolution de la concentration en Na+ en deux points à 150 m en aval du point d'injection. (En rouge : MARTHE-PHREEQC-RM ; en bleu : Solution analytique).	99
Figure 39 – Champ du pH calculé après 25 jours d'injection.	99
Figure 40 – Champ du pH calculé après 100 jours d'injection.....	100

Figure 41 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Fichier PHREEQC.....	103
Figure 42 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.	105
Figure 43 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de température de 12.5 à 700 heures. ...	107
Figure 44 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de concentration en Gypse de 12.5 à 700 heures Dès que la température atteint 58°C, le Gypse est dissout et remplacé par de l'Anhydrite.	107
Figure 45 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de pH de 12.5 à 700 heures.	108
Figure 46 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Concentration en Gypse en fonction de la température en 9 points situés à des distances variant de 12 à 200 cm.	108
Figure 47 – Transport avec échange ionique : Fichier PHREEQC.	110
Figure 48 – Transport avec échange : Évolution de la concentration des composants dans la maille aval. (Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).....	112
Figure 49 – Transport avec échange : Évolution de la concentration des composés dans la maille aval. (Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).....	112
Figure 50 – Transport avec échange : Évolution du profil de concentration en Potassium. (Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).....	113
Figure 51 – Oxydation de la Pyrite : Fichier PHREEQC.	116
Figure 52 – Oxydation de la Pyrite : Évolution des profils de concentration des minéraux. La Pyrite et la Calcite se dissolvent. La Goethite précipite. Le Gypse apparait. La concentration du CO2 augmente à cause de la dissolution de la Calcite.	118
Figure 53 – Oxydation de la Pyrite : Évolution de la concentration des minéraux et du pH dans la première maille. La Pyrite et la Calcite se dissolvent. La Goethite précipite. Le Gypse apparait. La concentration du CO2 augmente.	119
Figure 54 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Extraits du fichier PHREEQC.....	122
Figure 55 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Extraits du fichier PHREEQC (suite).....	123
Figure 56 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Évolution du Fe ²⁺ et du Fe ³⁺ en fonction de la distance.	124
Figure 57 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Évolution du « pe » en fonction de la distance.	124
Figure 58 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Évolution du pH en fonction de la distance.....	125
Figure 59 – Oxydation de Fe ²⁺ en Fe ³⁺ : Profils du Fe ²⁺ et du Fe ³⁺ à différentes dates.....	125
Figure 60 – Concentration en Xylène après 2.5 jours (en haut), après 5 jours et 7 jours (en bas). (Les échelles de couleur des 3 dessins sont différentes).	128
Figure 61 – Concentration en Xylène après 5 jours.	129
Figure 62 – Profil Ouest - Est de la concentration en Xylène après 5 jours et 7 jours. On remarque un effet d'anneau.	129
Figure 63 – Évaporation d'eau de la mer Noire : Fichier PHREEQC (http://www.hydrochemistry.eu/).	133
Figure 64 – Transport avec évaporation : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.	134
Figure 65 – Facteur de concentration en fonction de la distance.	135
Figure 66 – Profils après 0 à 500 jours. À gauche : Force ionique, à droite : Densité de la solution.	136
Figure 67 – Profils de concentration en Halite, Gypse, Glaubérite et Polyhalite après 30 à 2000 jours.	137

Figure 68 – À gauche : détail du profil de Halite de $x=29$ m à $x=36$ m, à droite Densité calculée en fonction de la force ionique [à différentes distances] (trait) comparée aux mesures de Baseggio (1974) et Brantley et al. (1984) : symboles.....	137
Figure 69 – Dégradation en 3D : Description du domaine modélisé.	139
Figure 70 – Dégradation en 3D : maillage dans le plan x-y.	139
Figure 71 – Concentration des 4 espèces résultant d'une dégradation en chaîne du 1 ^{er} ordre dans un écoulement en régime permanent. Résultat obtenus avec MARTHE-PHREEQC après 400 jours et comparaison avec la solution analytique de Wexler (1992) et Sun et al. 1999.	141
Figure 72 – Concentrations calculées par MARTHE-PHREEQC après 400 jours le long de la ligne médiane ($y = 0, z = 0$). Pas de temps = 2.5 jours. Comparaison avec la solution analytique de Wexler (1992), et Sun et al. (1999).	142
Figure 73 – Application Aldicarbe : Maillage en symétrie radiale et teneur en eau initiale (en %).	144
Figure 74 – Propriétés hydraulique des 2 couches.	144
Figure 75 – Dégradation en chaîne de l'Aldicarbe.	145
Figure 76 – Profil de teneur en eau le long de l'axe de symétrie vertical. En bleu : profil initial ; en rouge profil après 3.5 jours.	146
Figure 77 – Concentration en Sulfone (en haut) et en Sulfoxyde (en bas) d'Aldicarbe après 3.5 jours.	147
Figure 78 – Concentrations calculées le long de l'axe de symétrie vertical après 3.5 jour. En haut teneur en eau et concentration en Aldicarbe. En bas concentration en Sulfoxyde et en Sulfone. En noir : Phreeqc4Flow, en rouge : MARTHE-PHREEQC.	148
Figure 79 – Pesticide Aldicarbe : Accélération relative des calculs de la géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul.	149
Figure 80 – Exemple « Drainage minier avec Uranium » : Domaine modélisé. Coupe verticale.	152
Figure 81 – Exemple « Drainage minier avec Uranium » : Fichier de « Numéros de Zone d'initialisation de la géochimie ».	153
Figure 82 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 1/3.	154
Figure 83 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 2/3	155
Figure 84 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 3/3.	156
Figure 85 – Concentration en uranium (mol/L) après 1, 5, 10, 20, 20 et 40 ans.	157
Figure 86 – Concentration en traceurs « Entrée eau naturelle » et « Entrée eau de la mine ».	157
Figure 87 – Concentration en Coffinite (mol/L terrain) après 20 et 40 ans.	158
Figure 88 – Acide minier avec Uranium : Accélération relative des calculs de la géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul.	158

1. Introduction

Ce rapport présente l'utilisation du code de calcul MARTHE® du BRGM, version 7.5 de Décembre 2015, pour réaliser des calculs de transport réactif.

Le transport réactif est pris en compte par couplage des fonctionnalités suivantes :

- Transport de masse et de transfert thermique : du code MARTHE du BRGM (Thiéry 2015c)
- Réaction géochimique : des modules de calculs du code PHREEQC de l'USGS. (Parkhurst et Appelo, 2013, Parkhurst et Wissmeier, 2015)

Le couplage des codes de calcul a été réalisé dans le cadre du projet de développement IPHREMART du BRGM, dirigé par Marie Pettenati.

Ce couplage a été réalisé avec les conseils et l'assistance de Laurin Wissmeier que nous remercions.

Les calculs de transport réactif peuvent être réalisés dans un écoulement en régime hydraulique permanent ou transitoire :

- En zone saturée ou non saturée
- En 3D, en 2D, en 1D, en coupe, ou en symétrie radiale.

Le transport réactif est intégralement couplé :

- Au calcul hydrodynamique du champ de charge hydraulique ou du champ de pression hydraulique, y compris dans le cas où ces écoulements dépendent d'un gradient de densité ou d'un gradient thermique.
- Au calcul de transfert thermique
- Au calcul de transport de masse

Il est possible de prendre en compte les phénomènes d'évaporation ou d'évapotranspiration.

Les calculs de transport se font au choix :

- Par la méthode TVD ;
- Par la méthode des différences finies « DF » ;
- (Par la méthode des caractéristiques « MOC ». Cette méthode n'est cependant pas toujours opérationnelle pour les calculs avec transport réactif.)

Le rapport présente successivement :

- Les variables et les termes utilisés.
- Le principe de la modélisation du transport réactif avec le code de calcul MARTHE.
- Les paramètres du code de calcul relatifs au transport de masse.
- La mise en œuvre pratique de la modélisation du transport réactif.
- Des cas d'application et de vérification du code de calcul MARTHE.

Pour réaliser efficacement des calculs de transport réactif, il est nécessaire de lire les notices d'utilisations suivantes :

- « Code de calcul MARTHE - [Modélisation 3D des écoulements dans les hydrosystèmes](#) - Notice d'utilisation de la version 7.5. rapport [BRGM/RP-64554-FR](#) » (Thiéry 2015a).
- Modélisation 3D du [transport de masse et du transfert thermique](#) avec le code de calcul MARTHE – version 7.5. [BRGM/RP-64765-FR](#) (Thiéry 2015c).

Il est également fortement conseillé de lire le « didacticiel de modélisation » :

- « [Didacticiel du code de calcul MARTHE v7.5](#). Exploration des fonctionnalités de modélisation des hydrosystèmes. Rapport [BRGM/RP-64997-FR](#) » (Thiéry 2015d).

Il est également conseillé de lire le didacticiel d'utilisation du préprocesseur graphique WinMarthe :

- « Didacticiel du préprocesseur [WinMarthe v4.0. BRGM/RP-54652-FR](#) » (Thiéry, 2006).

Un [glossaire](#) est placé à la fin de ce rapport. Il permet d'éclaircir certaines notions.

Merci à Marie Pettenati pour sa relecture attentive de ce rapport et pour ses suggestions d'améliorations.

Des informations détaillées sur le code de calcul MARTHE ® du BRGM sont disponibles sur le site : <http://marthe.brgm.fr/>

2. Domaine d'application du code de calcul MARTHE pour les calculs de transfert réactif

Dans sa version 7.5 de Décembre 2015, le code de calcul MARTHE permet de modéliser les hydrosystèmes intégrant à la fois les écoulements en rivières et les écoulements souterrains.

Il est possible en particulier de modéliser en 3D les écoulements, le transport de masse et le transfert thermique (Thiéry, 2015c) en zone saturée et en zone non saturée (Thiéry, 2015b), en milieux monophasiques et *diphasiques* (*), en prenant en compte les effets densitaires et les effets thermiques. On notera en particulier les fonctionnalités suivantes :

- **Hydrodynamique classique :**
 - Maillages 2D (en plan, en coupe verticale, en coordonnées radiales) ou 3D (« full 3D »).
 - Aquifères monocouches ou multicouches.
 - Nappes libres, captives ou semi-captives en régime hydraulique permanent ou transitoire.
 - Prise en compte *d'assèchements locaux* (*) de nappe (et remise en eau), y compris en aquifères multicouches, débordements de nappe, parois étanches (palplanches, ...).
 - Limitation automatique du débit des pompages en fonction du dénoyage des crépines
 - Bilan hydroclimatique couplé.
- **Transport de masse hydrodispersif :**
 - Migration hydro-dispersive d'un effluent dans la nappe et la zone non saturée par convection, diffusion, dispersion.
- **Zone Non Saturée, Densité, Température :**
 - Traitement continu de la zone saturée et de la zone non saturée.
 - Effets densitaires induits par des champs de salinité et/ou de température hétérogènes.
 - Variation de viscosité avec la température.
- **Transfert thermique :**
 - Calcul de stockage de chaleur
 - Simulation de doublets thermiques
 - Simulation des épontes thermiques possible par la solution analytique de Vinsome.
- **Interactions géochimiques :**

MARTHE a été couplé avec deux solveurs géochimiques :

 - Le module hydrogéochimique REACT du code de calcul TOUGHREACT (Xu et al. 2004)
 - Les modules hydrogéochimiques du code de calcul PHREEQC de l'USGS. (Parkhurst et Appelo, 2013, Parkhurst et Wissmeier, 2015)

Les interactions physico-chimiques entre la phase liquide et la matrice poreuse peuvent être simulées au choix par une de ces versions couplées.

L'objet de ce rapport est la description de la prise en compte du couplage avec les modules de PHREEQC-RM.

Les fonctionnalités marquées par (*) : « Assèchement total » et « Diphasiques » ne sont pas disponibles dans les modélisations de transfert réactif.

3. Principe de la modélisation du transport réactif par couplage avec les modules géochimiques de PHREEQC-RM

3.1. Principe général du couplage entre le transport et les réactions géochimiques

Le code de calcul MARTHE permet de réaliser des calculs de transport de masse en régime transitoire dans des schémas complexes :

- Avec une géométrie en 1D, 2D, ou 3D, ou bien en coupe ou en radial.
- En nappe libre, ou captive ou mixte, ou bien avec un schéma de calcul en « Zone Non Saturée ».
- En prenant en compte des variations de débits de pompages et/ou d'injection.
- En prenant en compte des modifications de conditions aux limites hydrauliques (assèchements de cours d'eau).
- En prenant en compte ou pas le calcul des transferts thermiques.
- En prenant en compte, ou pas, les forçages climatiques et en particulier l'évapotranspiration.
- En prenant en compte des modifications de concentrations dans les débits d'injection ou dans les flux entrant par les limites ou bien par les précipitations atmosphériques.

Un calcul de transport réactif consiste à réaliser un calcul de transport de masse, dans un contexte présentant la même complexité, mais en prenant en compte en plus les réactions géochimiques :

- Entre les différentes espèces chimiques en phase aqueuses présentes dans le milieu poreux (par exemple formation d'un minéral par précipitation en fonction des concentrations et de la température).
- Entre la phase aqueuse et la matrice poreuse (par exemple dissolution de la Calcite par une solution acide).

Par rapport à un calcul de transport non réactif dans lequel on transporte « de la masse en solution », un calcul de transport réactif présente les principales différences suivantes :

- On transporte séparément un certain nombre d'éléments chimiques totaux en phase aqueuses : par exemple « C », « Cl ». Ces « espèces chimiques aqueuses totales » sont appelées « **composants** » dans le MARTHE, et donc dans cette notice d'utilisation.
- La matrice rocheuse contient un certain nombre de phases minérales : la phase aqueuse peut être considérée comme étant à l'équilibre thermodynamique avec certaines de ces phases minérales (« EQUILIBRIUM_PHASES ») ou réagissant en suivant une loi cinétique (« KINETICS »).
- Il peut y avoir prise en compte de phénomènes de sorption ou de désorption :
 - Par échanges cationiques : mot-clé « EXCHANGE ».
 - Par complexation de surface : mot-clé « SURFACE ».

- À chaque pas de temps, il y a une étape de transport : chaque « composant » (« espèce chimique totale en phase aqueuse ») est transporté séparément des autres (successivement).
- Les phases minérales réactives (déclarées dans les blocs « EQUILIBRIUM_PHASES » et/ou « KINETICS ») et les surfaces d'échange ou de complexation (déclarées dans les blocs « EXCHANGE », « SURFACE ») ne sont pas transportés. Leurs concentrations sont inchangées pendant l'étape de transport.
- Après l'étape de transport de chaque pas de temps (ou bien avec une certaine périodicité) : Le calcul des réactions géochimiques est effectué. Ces calculs de réaction, pendant la durée du pas de temps sont réalisés avec le moteur géochimique PHREEQC. Les calculs de réaction géochimique sont réalisés indépendamment dans chaque maille du domaine modélisé par MARTHE. Les calculs géochimiques de chaque maille étant indépendants les uns des autres : ils sont réalisés en parallèle si l'ordinateur dispose de plusieurs processeurs ou de plusieurs cœurs de calcul.

Dans cette approche chaque composant (espèce chimique totale en phase aqueuse) est transporté séparément, avec les mêmes paramètres de transport :

- La même porosité efficace
- La même vitesse de pore
- La même dispersivité
- La même diffusion moléculaire

Une autre approche plus physique, non retenue dans ce couplage, consisterait à transporter, non pas des « espèce chimique totales », comme par exemple le carbone « C », mais des espèces chimiques complexées (ou espèces secondaires), comme par exemple le « CaHCO_3^+ ». Il serait alors possible d'envisager d'utiliser des paramètres de transport (diffusion moléculaire) différents selon l'espèce complexée.

Cependant d'une part le nombre d'espèces complexées est généralement beaucoup plus grand que le nombre de « totaux », ce qui induit des temps de calculs plus longs et des besoins en mémoire beaucoup grands. D'autre part les incertitudes sur les paramètres de transport, comme la dispersivité, sont suffisamment grandes pour qu'il soit vain d'attendre un gain de précision.

3.2. Intérêt de ce type de couplage

Un tel couplage est dit « Séquentiel Non Itératif » ou SNIA pour « Sequential Non-Iterative Approach ». Les intérêts de ce type de couplage sont les suivants :

- Les calculs de transport et les calculs du moteur géochimique sont indépendants.
- Le couplage peut donc être peu intrusif si le moteur géochimique est écrit sous forme de « modules » facilement couplables : ce qui est le cas avec les modules de PHREEQC-RM.
- Il est ainsi possible de conserver :
 - Toutes les spécificités du transport de MARTHE.
 - Toutes les fonctionnalités géochimiques de PHREEQC.

- En particulier chaque code de calcul peut évoluer indépendamment, avec implémentation de nouvelles fonctionnalités, et il est facile d'obtenir un nouveau code de calcul couplé prenant en compte ces nouvelles fonctionnalités.

3.3. Terminologie utilisée dans MARTHE-PHREEQC

Dans MARTHE-PHREEQC, et donc dans ce rapport, on utilise la terminologie suivante :

- **Composant** : On appelle « composant » : les « éléments chimiques totaux en phase aqueuse par exemple « C », « Cl ». Il y a également 2 composants particuliers : l'eau « H₂O » et le déséquilibre de charge « Charge ». ce sont les composants qui sont transporté par les modules de transport.
- **Minéraux** : Ce sont des « phases minérales » de 2 sortes :
 - Certains sont à l'équilibre thermodynamique avec la phase aqueuse (ils sont décrits dans les blocs « EQUILIBRIUM_PHASES » du fichier d'initialisation).
 - Certains réagissent en suivant une loi cinétique (ils sont décrits dans les blocs « KINETICS » du fichier d'initialisation).
- **Espèces et infos** : ce sont des résultats de calcul de 2 sortes :
 - Des espèces chimiques secondaires comme par exemple le « CaHCO₃⁺ » dont la concentration résulte des calculs de spéciation.
 - Des informations comme le pH, le pe, des indices de saturation, la densité de la solution.

Les « Espèces et infos » récupérés sont choisis dans les blocs « SELECTED_OUTPUT » et/ou « USER_PUNCH ».

Un [glossaire](#) détaillé, placé à la fin de ce rapport, permet d'éclaircir les notions principales.

3.4. Limites d'application

Les limites d'application de la version décrite dans ce rapport sont les suivantes :

- Les calculs géochimiques ne sont pas réalisés dans les cours d'eau, les drains et les lacs.
- Le nombre maximal de composants est de : 150.
C'est le nombre maximal d'« éléments chimiques totaux en phase aqueuse ».
- Le nombre maximal de minéraux (en équilibre + avec cinétique) est de : 150.
- Le nombre maximal d'« espèces et infos » est de : 150.
- Le numéro maximal d'une zone d'initialisation de la géochimie est : 998.
- Le nombre maximal d'historiques pouvant être sauvegardé est de : 4000.
- L'influence de la pression sur les réactions chimiques n'est pas prise en compte.

Par ailleurs :

- Le transport de masse doit être réalisé en régime transitoire, puisque le couplage du transport et de la géochimie est séquentiel. Si on souhaite calculer un état chimique stabilisé, il faut donc réaliser un calcul en régime transitoire pendant une longue durée jusqu'à la stabilisation.

- Le calcul du transport avec la méthode MOC (Méthodes des caractéristiques) n'est pas toujours applicable. Cette méthode est donc déconseillée dans cette version.
- Les calculs géochimiques sont réalisés uniquement dans la phase mobile liquide. Il n'est donc pas possible de prendre en compte une double porosité, ni des écoulements diphasiques.
- Chaque maille du modèle de transport étant associée à une « maille de PHREEQC », il n'est pas possible de modifier le maillage en cours de calcul (extension ou diminution du domaine de calcul).
- De la même manière, il n'est pas possible d'augmenter au cours du temps la zone dans laquelle seront effectués les calculs géochimiques.
- Il est possible, à certains pas de temps, de modifier la concentration de composants dans certaines zones du domaine (tous les composants ou un composant particulier).
- Il est possible de modifier, à certains pas de temps, la concentration de minéraux (« Kinetics » ou « Equilibrium_Phases »), pour simuler des actions anthropiques (par exemple une excavation).
- Pour éviter des problèmes numériques du code de calcul PHREEQC, le nombre de moles de solution (par litre de terrain) ne doit pas devenir très petit, par exemple par pompage ou par évaporation, ou bien par abaissement de niveau en Zone Non Saturée. Ce nombre de moles de solution (par litre de terrain) devrait rester supérieur à environ 1/1000 de mole. Le nombre de moles de solution (par litre de terrain) pourrait en particulier devenir très petit dans un milieu à très faible porosité : par exemple inférieure à 1 % ou 0.1 %.
- Il est possible d'avoir le même minéral, par exemple la Calcite, considéré comme en équilibre avec la phase aqueuse (« Equilibrium_Phases ») dans certaines zones et comme cinétiquement contrôlé (« Kinetics ») dans d'autres zones. Cette propriété peut être utilisée pour initialiser une solution externe en la mettant en équilibre avec des minéraux.

3.5. Avantages du code de calcul MARTHE-PHREEQC

Le code de calcul MARTHE couplé à PHREEQC présente les fonctionnalités suivantes pour le calcul du transport réactif :

- Possibilité de couches qui disparaissent (courts-circuits), intégrations de maillages gigognes.
- Maillages avec géométrie radiale en 2D ou en 3D.
- Gestion de forçages hydroclimatiques.
- Calcul couplé de la température.
- Prise en compte de la salinité et de son influence sur les écoulements.
- Calculs en « Zone Non Saturée » suivant la loi de Richards.
- Prise en compte de l'évaporation qui provoque des sur-concentrations.
- Utilisation de schémas de transport minimisant la dispersion numérique (TVD).
- Possibilité de faire varier des paramètres physiques au cours du temps (colmatage, effets anthropiques, etc.).

Le code de calcul PHAST, qui intègre, PHREEQC, est une référence mais il ne possède pas ces fonctionnalités. Il permet cependant des calculs géochimiques dans des rivières et les drains, ce qui n'est pas disponible dans cette version de MARTHE-PHREEQC.

3.6. Unité des données géochimiques

Dans MARTHE, les unités des données, en entrée et en sortie sont les suivantes :

- Concentrations des composants (éléments chimiques dissouts) en : mol/L de solution.
- Concentration des minéraux en : mol/L de terrain = mol/L de sol.
Ceci s'applique aux blocs « Equilibrium_Phases » et à la valeur « -m0 » des blocs « Kinetics ».
- Déséquilibre de charge électrique en : Équivalent par L de solution.
- Température de la solution en : °C.

On retiendra que :

- Dans les blocs « Equilibrium_Phases » les quantités initiales de « minéraux » doivent obligatoirement être exprimées en « mol/L de terrain » (valeur par défaut 10 mol/L de terrain).
- Dans les blocs « Kinetics » les quantités initiales de « minéraux », définies par le mot clé « -m0 » doivent obligatoirement être exprimées en « mol/L de terrain ». Si le mot clé « -m0 » n'apparaît pas : la valeur par défaut est 1 mol/L de terrain.
- Dans les blocs « Solution » les concentrations des composants peuvent être exprimées dans toutes les unités reconnues (« mol/L », « mol/gkw », « mmol/kgw », « mg/L », « mg/kgw ») à condition de préciser l'unité dans ce bloc « Solution ». On utilisera par exemple la syntaxe « -unit mol/kgw ». Par sécurité on précisera toujours cette unité puisque, l'unité défaut est « mmol/kgw » (milli-mole par kg d'eau), ce qui peut prêter à confusion.
En sortie :
 - Les concentrations des composants récupérées directement par MARTHE seront toujours exprimées en mol/L de soluté, indépendamment de l'unité utilisée pour exprimer leurs concentrations initiales.
 - Les concentrations des composants récupérées comme « Espèces ou Infos » seront toujours exprimées en mol/kgw.

Pour les données déclarées dans le bloc « SELECTED_OUTPUT » et/ou le bloc « USER_PUNCH », récupérées comme « **Espèces et Infos** » :

- Concentrations des totaux ou des espèces en : mol/kgw
-tot Na : dans « Selected_Output » ; Basic : TOT("Na")
Ce sont des moles par kg d'eau et non pas des moles par kg de solution.
- Concentration des minéraux en : mol/L de terrain = mol/L de sol
-equ Calcite (pour les « Equilibrium_Phases » : dans « Selected_Output »
-kin Quartz (pour les « Kinetics » : dans « Selected_Output »
- Nombre de moles d'un total ou d'une espèce en : moles
-mol Na+ : dans « Selected_Output » ; Basic : TOTMOLE("Na+")

- Nombre de moles d'eau : en moles
-mol H₂O : dans « Selected_Output » ; Basic : TOTMOLE("water")
- Volume de la solution en : Litre
Fonction Basic : SOLN_VOL
- Masse volumique de la solution en : kg/L
Fonction Basic : RHO
- masse de l'eau en : kg
-water : dans « Selected_Output » ; Basic : TOT("water")
- Volume spécifique d'une espèce en : cm³/mol
Fonction Basic : VM : par ex VM("Na+")
- Concentration en « Déséquilibre de charge électrique » en : « equivalent/kgw ».
Basic : TOT("charge").
- « Déséquilibre de charge électrique » total en : « equivalent ».
-charge : dans « Selected_Output » : Basic : TOTMOLE("charge")
- Temps en : seconde

3.7. Conversions d'unité de concentration

Pour réaliser les conversions entre les concentrations exprimées en :

- mol/L : mol/L de solution, utilisées dans les modules de transport de MARTHE.
- mol/kgw : molalités utilisées par PHREEQC.
- Totmole : nombre total de moles.

Compte tenu des options choisies, on a les 3 relations suivantes :

$$\text{mol/L de solution} = \text{mol/kgw} \cdot \frac{\text{masse}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{Porosité} \cdot \text{Saturation} \cdot \text{Volume_Référence}}$$

$$\text{Totmole} = \text{mol/kgw} \cdot \text{masse}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Totmole} = \text{mol/L} \cdot \text{Porosité} \cdot \text{Saturation} \cdot \text{Volume_Référence}$$

Avec :

Mass_H₂O = Masse d'eau H₂O dans le « volume de référence » en kg.

Porosité = Porosité de la maille (sans unité).

Saturation = Saturation relative dans la maille, comprise entre 0 et 1. Pour une nappe libre : c'est le ratio de l'épaisseur mouillée sur l'épaisseur de la maille.

Volume_Référence = C'est un « volume de référence » affecté à la maille : Dans cette version de MARTHE il est toujours égal à 1 Litre.

On remarque que ces 3 relations ne font pas intervenir la densité de la solution.

On notera que, compte tenu des options choisies le « volume de solution » a 2 expressions qui peuvent différer :

- MARTHE utilise : « Porosité·x Saturation·x Volume_Référence ».
- PHREEQC calcule : « SOLN_VOL », intégrant une éventuelle consommation ou production d'eau.

MARTHE ne modifie pas la saturation, ou la charge hydraulique, dans la maille pour refléter la valeur « SOLN_VOL » calculée par PHREEQC.

De la même manière : MARTHE gère indépendamment la densité du fluide dans la maille, utilisée pour les calculs de débits. Il n'utilise pas les variations du champ « RHO » calculées par PHREEQC

3.8. Les échanges d'information entre le code de transport MARTHE et le moteur géochimique PHREEQC

3.8.1. Étape d'initialisation

Des modules du moteur géochimique (PHREEQC) lisent le « fichier PHREEQC », généralement d'extension [.phr] (ou [.pqj]), qui pour MARTHE-PHREEQC est un « fichier d'initialisation de PHREEQC ».

À partir de ce fichier, ils déterminent automatiquement :

- Le nombre de « composants » qui doivent être transportés par le module de transport, c'est-à-dire le nombre d'éléments dissouts en phase liquide.
Parmi ces composants il y a en particulier les 4 composants suivants :
 - H₂O
 - H
 - O
 - Le déséquilibre de charge électrique, de nom « Charge ».
- Le nom de tous les composants
- Le nombre de phases minérales à l'équilibre, déclarées dans les blocs « Equilibrium_Phases », et leurs noms.
- Le nombre de phases minérales cinétiquement contrôlées, déclarées dans les blocs « Kinetics », et leurs noms.
- Le nombre total de variables chimiques restituées par les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch », et le nom de ces variables. Dans MARTHE, ces variables physico-chimiques restituées sont appelées « Espèces ou Infos ».

Quand on demande, par « Selected_Output », la concentration d'une phase minérale (ou gazeuse), à l'équilibre ou cinétiquement contrôlé, respectivement par les items -equ et/ou -kin, on obtient en plus, automatiquement, une info supplémentaire qui est la variation de la concentration au cours du pas de temps. Par exemple :

- Si on demande : -equ Calcite => On obtient également : « d_Calcite ».
- Si on demande : -kin Quartz => On obtient également : « dk_Quartz ».

Dans la terminologie de MARTHE : le « nombre de minéraux », c'est-à-dire le nombre d'« Éléments chimiques en phase solide », est la somme :

- du nombre des minéraux cinétiquement contrôlés, et
- du nombre des minéraux en équilibre avec la phase aqueuse.

Leurs noms sont, dans l'ordre :

- Les noms des phases cinétiquement contrôlés des blocs « Kinetics », puis
- Les noms des phases à l'équilibre thermodynamique des blocs « Equilibrium_Phases ».

Le nombre et les noms des composants sont déterminés automatiquement par PHREEQC, à partir des solutions chimiques initiales qui apparaissent dans le « fichier PHREEQC ».

En conséquence, si on prévoit d'injecter, à certains pas de temps, des composants qui ne sont pas déclarés dans les blocs « SOLUTION » du fichier d'initialisation :

- Il faudra rajouter ces composants, avec une très petite concentration, dans au moins un bloc « SOLUTION » du fichier PHREEQC d'extension [.phr] ou [.pqj].
- Pour que ces composants soient pris en compte : ces concentrations doivent être au moins égales à 1e-25 mol/kgw (ou bien à 1e-22 mmol/kgw).

Ces numéros et noms de composants, de minéraux et d'« Espèces ou Infos » sont utiles à l'utilisateur :

- Pour définir les numéros des composants, des minéraux ou des « Espèces ou Infos » dont il souhaite sauvegarder les historiques de concentration, dans certaines mailles du domaine.
Ces numéros sont nécessaires pour la création du fichier des « mailles à historique », d'extension [.histo]
- Pour définir les numéros des composants, minéraux ou « Espèces ou Infos » dont il souhaite sauvegarder, à certains pas de temps, le champ de concentration.
- Pour définir les numéros des composants ou minéraux dont il souhaite éventuellement modifier la concentration (à certains pas de temps).

Remarque : Modifier les concentrations de quelques composants isolément doit être fait avec précaution, car cela peut produire une « solution chimique » déséquilibrée. Il faut de manière générale veiller au maintien de la neutralité des solutions déclarées dans le bloc SOLUTION, par exemple par un pré-calcul de vérification avec PHREEQC.

La connaissance du nombre de composants est nécessaire à MARTHE, pour savoir combien de composants il doit transporter successivement.

Lors de l'étape d'initialisation, MARTHE indique à PHREEQC :

- Combien de processeurs, ou de cœurs de calcul il veut attribuer au moteur géochimique pour ses calculs parallèles de géochimie.
- Le nombre de mailles de MARTHE pour lesquelles il devra réaliser des calculs géochimiques, par l'intermédiaire d'un éventuel fichier d'« Index d'exclusion des calculs géochimiques ».

- La porosité dans chacune de ces mailles.
- La teneur en eau dans chacune des mailles.
- Quelle est la « composition initiale » dans chacune de ces mailles de MARTHE.

Cette composition initiale est définie en associant, à chacune des mailles de MARTHE, le numéro d'une « Solution chimique initiale » qui apparaît dans le « fichier PHREEQC », d'extension [.phr] ou [.pqi].

Un numéro de « Solution chimique initiale » est un numéro attribué à chaque bloc « SOLUTION », « EQUILIBRIUM_PHASES », « KINETICS », « EXCHANGE », « SURFACE », etc.

Par exemple la « Solution chimique initiale » n°7 sera caractérisée par l'ensemble « SOLUTION 7 », « EQUILIBRIUM_PHASES 7 », « KINETICS 7 », « EXCHANGE 7 », etc.

Par convention un numéro de « Solution chimique initiale » égal à -1 désigne la solution (et les minéraux associés, etc.) ayant le plus grand numéro, dans le « fichier PHREEQC ».

À chaque maille du domaine modélisé par MARTHE sera donc associée une « maille de PHREEQC », qui sera caractérisée, à chaque pas de temps, par une concentration en chacun des composants, en chacun des minéraux, en échangeurs cationiques, etc.

À chaque « maille de PHREEQC » sera affectée une concentration initiale pour les composants, les minéraux, les échangeurs cationiques, etc.

MARTHE pourra également, à la demande de l'utilisateur, fournir à PHREEQC une liste de « numéros de solutions chimiques » dont il souhaite éditer sur fichier la composition chimique initiale de chaque composant. Ces numéros doivent obligatoirement correspondre à des numéros de « SOLUTION » qui apparaissent dans le « fichier PHREEQC ».

En retour, PHREEQC restitue, pour information et contrôle :

- Un fichier de nom « Initial_conc_zon.prn », relatif à tous les numéros de « Solution chimique initiale » associés à des mailles de MARTHE
- Un fichier de nom « List_Initial_Conc.prn », relatif à l'éventuel fichier « Liste de numéros de solutions chimiques »

Les deux fichiers « Initial_conc_zon.prn » et « List_Initial_Conc.prn » sont chacun sous forme d'un tableau :

Dans chaque tableau, le nombre de colonnes est égal au nombre de solutions chimiques. Chaque colonne contient les concentrations de chacun des « composants » d'une solution chimique.

Si on désire conserver et utiliser ces fichiers « Initial_conc_zon.prn » et « List_Initial_Conc.prn », il faudra les renommer auparavant. En effet leur nom est fixe et ils seraient « écrasés » à chaque nouveau calcul.

Si on le souhaite, on pourra ultérieurement utiliser le fichier « List_Initial_Conc.prn » et/ou le fichier « Initial_conc_zon.prn », après les avoir renommés.

Ces fichiers pourront être utilisés dans le fichier des pas de temps :

- Comme concentration de solutions injectées ou entrant par les limites (condition à la limite) dans des mailles ou dans des zones de MARTHE,
- Ou bien pour modifier, au pas de temps n°0, ou à des pas de temps ultérieurs :
 - les concentrations des composants dans certaines mailles ou zones de MARTHE,
 - ou bien des concentrations de solutions injectées ou pouvant entrer par les limites.

3.8.2. Étape de calcul

À chaque pas de temps (ou bien à une certaine périodicité), après avoir transporté tous les composants, en prenant les termes sources, y compris l'évaporation ou l'évapotranspiration :

MARTHE transmet à PHREEQC :

- La durée du pas de temps, ou bien la durée cumulée depuis le dernier calcul géochimique.
- Les concentrations de chaque composant en chacune des mailles
- La température en chacune des mailles, si elle a varié
- La teneur en eau dans chacune des mailles, si elle a varié
- La concentration en chaque composant, etc.

En retour, après calcul, PHREEQC restitue à MARTHE :

- Les concentrations de chaque composant en chacune des mailles.
- Les concentrations de chaque « minéral » en chacune des mailles.
- La masse d'eau dans la solution : si demandé par Selected_Output « -water »
- La densité de la solution : si demandé dans le bloc User_Punch, variable « RHO ». Mais MARTHE ne l'utilise pas.
- Le volume de solution : si demandé dans le bloc User_Punch, variable « SOLN_VOL », Mais MARTHE ne l'utilise pas.

PHREEQC ne prend pas en compte les effets endothermiques ou exothermiques des réactions chimiques. Il ne modifie donc pas la température.

Lors d'un calcul de transport réactif, 2 étapes sont réalisées à chaque pas de temps :

- D'abord un calcul de transport (par MARTHE) de chacun des composants, indépendamment les uns des autres.
- Puis un calcul de réactions géochimiques (par PHREEQC), indépendamment, dans chaque maille du domaine. Ce calcul géochimique modifie les concentrations des composants, qui sont restituées à MARTHE (et aussi des phases minérales, des spéciations de surface et des échangeurs cationiques).

Un tel couplage est dit « Séquentiel Non Itératif » ou SNIA pour « **S**equential **N**on-**I**terative **A**pproach ». En effet le code de calcul couplé effectue successivement :

- L'étape de transport, pendant la durée du pas de temps, en considérant qu'il n'y a pas de réaction géochimique.
- Puis l'étape de réactions géochimiques, pendant la durée du pas de temps, à partir des concentrations en fin de transport.

Remarque 1 :

Indépendamment de l'initialisation automatique, par utilisation des « Solutions initiales » du fichier PHREEQC, il est possible de définir au pas de temps n°0 :

- Un champ de concentration en chacun des composants.
- Un champ de concentrations de « minéraux ».

Si nécessaire, des modifications de ces concentrations pourront éventuellement être apportées à des pas de temps ultérieurs.

Il est donc possible de définir, par exemple, les concentrations en composants et en minéraux correspondant par exemple à la fin d'une simulation précédente.

Remarque 2 :

Les éventuelles modifications de concentrations, de composants ou de minéraux, peuvent être introduites uniquement dans le fichier des pas de temps : au pas de temps n°0 ou à des pas de temps ultérieurs. Elles ne peuvent pas être introduites dans le fichier des « paramètres Généraux » au paragraphe « Initialisations avant calcul ».

En effet les éventuelles modifications peuvent être introduites uniquement après l'initialisation (automatique) de PHREEQC qui est réalisée à la fin du paragraphe « Initialisation avant calcul »

4. Fichiers pour le transport réactif

Les champs de données relatifs aux calculs géochimiques sont les suivants :

- Paramètres géochimiques de la simulation (« Fichier PHREEQC »)
- Base thermo de réactions géochimiques
- Numéro de zone d'initialisation de géochimie pour PHREEQC
- Liste de numéros de solutions chimiques
- Index d'exclusion des calculs géochimiques
- Noms des éléments et espèces géochimiques
- Référence des concentrations des composants chimiques
- Index d'exclusion du transport de concentration

Le nom de ces fichiers, quand ils existent, est donné dans le « fichier projet » de MARTHE, d'extension [.rma]

Paramètres géochimiques de la simulation (« Fichier PHREEQC »)

Avec le moteur géochimique PHREEQC : c'est le « [fichier PHREEQC](#) », d'extension de fichier généralement [.phr] ou bien [.pqi], qui est en fait le fichier d'« Initialisation de PHREEQC ».

Ce fichier est obligatoire. Il contient les concentrations initiales des différentes « Solutions » (blocs « Solution »), des Minéraux (blocs « Equilibrium_phases » et/ou « Kinetics »), ainsi que les expressions des lois cinétiques (écrites en BASIC dans le bloc « RATES »), les paramètres de complexation de surface, etc.

Il contient également une liste d'« Espèces et Infos » à sauvegarder (décrites dans les paragraphes « Selected_Output » et éventuellement « User_Punch »).

Base thermo de réactions géochimiques

Avec le moteur géochimique PHREEQC : Ce fichier est la base thermodynamique de réactions chimiques. Il est obligatoire.

Il a souvent pour extension de fichier [.dat], par exemple : le fichier « Phreeqc.dat » ou bien le fichier « Pitzer.dat ».

C'est ce fichier, dont le nom est donné dans le fichier projet de MARTHE, qui est utilisé par PHREEQC, et non pas l'éventuel fichier dont le nom suit le mot-clé « DATABASE » dans le « fichier PHREEQC ».

Numéro de zone d'initialisation de géochimie pour PHREEQC (« Solution chimique initiale »)

C'est un fichier grille facultatif, d'extension « ini_phr ».

Son code de champ est : « ZON_INIT_CHIM ».

Ce « fichier grille » contient, pour chaque maille du maillage MARTHE : le numéro de la « Solution chimique initiale » utilisée pour initialiser la géochimie de cette maille.

Ce numéro de « Solution chimique initiale » est le numéro d'une Solution chimique, avec les Minéraux, Échanges, Surface, etc. associés, décrite dans le « fichier PHREEQC ». Ce numéro doit donc obligatoirement apparaître dans le « fichier PHREEQC ».

Un numéro de « Solution chimique initiale », doit être au moins égal à -1 et ne pas dépasser 998. Il est en particulier possible d'avoir une solution chimique de numéro 0.

La solution chimique n°0 se rapporte souvent une solution injectée dans certaines mailles ou bien en certaines limites. Mais une solution injectée peut avoir n'importe quel numéro.

Par convention la « Solution chimique initiale » n°-1 désigne la solution (et les minéraux associés, etc.) ayant le plus grand numéro de solution dans le « fichier PHREEQC ».

Ce fichier de « Numéro de zone d'initialisation » est facultatif, puisque par défaut chaque maille de MARTHE a un numéro de « Solution chimique initiale » égal à -1. Donc par défaut c'est la « solution initial » ayant le plus grand numéro qui est utilisée.

Exemple d'un cas très simple :

- On a un domaine uniforme, avec des concentrations initiales uniformes.
 - On injecte des solutions n°0 et n°4 dans certaines mailles
- ⇒ On définit la solution initiale, avec ses minéraux (« kinetics » et/ou « Equilibrium_Phases »), et ses surfaces par les blocs « Exchange », « Surface » en leur donnant par exemple le n°7.
- ⇒ On n'a pas besoin de fichier « Numéro de zone d'initialisation de géochimie », puisque par défaut (numéro de zone = -1), c'est la solution chimique (et les minéraux, etc.) de plus grand numéro, donc de n°7 qui sera automatiquement utilisée.
- ⇒ On verra plus bas qu'en donnant les n°0 et n°4 dans le fichier « Liste de numéros de solutions chimiques » décrit ci-dessous, on pourra affecter les concentrations des solutions à injecter dans les mailles souhaitées.

Liste de numéros de solutions chimiques

C'est un fichier facultatif, d'extension « li_solu ». Son code d'objet est : « LIS_SOLU_CHIM ».

Ce fichier facultatif contient une liste de « numéros de solutions chimiques » du « fichier PHREEQC », dont on souhaite éditer sur fichier la composition chimique initiale de chaque composant.

La structure de ce fichier « Liste de numéros » est :

- 1 ligne de titre descriptif [*libre*]
- Puis, en format libre, la liste des « numéros de solution » dont on veut éditer la composition initiale.

Exemple :

Liste de Numéros Solutions chimiques initiales Phreeqc : Uranium [<i>Titre descriptif</i>] 1 4 6 7 8

On obtiendra en sortie un fichier de nom « List_Initial_Conc.prn », sous forme d'un tableau, avec une colonne par solution, contenant les concentrations de chacun des « composants ».

Si on désire conserver et utiliser ce fichier « Initial_conc_zon.prn », il faudra le renommer auparavant. En effet son nom est fixe et il serait « écrasé » à chaque nouveau calcul.

Si on le souhaite, on pourra ultérieurement, utiliser le fichier « List_Initial_Conc.prn », après l'avoir renommé :

- Comme concentration de solutions injectées ou entrant par les limites (condition à la limite) dans des mailles ou dans des zones de MARTHE,
- Ou bien pour modifier, initialement ou bien à certains pas de temps, les concentrations des composants dans certaines mailles ou zones de MARTHE, ou bien des concentrations de solutions injectées ou pouvant entrer par les limites.

Une « Solution initiale » peut avoir un numéro de solution égal à 0.

Par convention la solution chimique n°-1 désigne la solution (et les minéraux associés, etc.) ayant le plus grand numéro de solution dans le « fichier PHREEQC ».

Les solutions dont les numéros sont dans cette liste peuvent être associées ou non à des mailles de MARTHE comme solutions initiales.

Cette « Liste de Numéros de Solutions chimiques » doit contenir uniquement des numéros de solution qui apparaissent dans le dans le « fichier PHREEQC », sinon on peut obtenir une erreur fatale d'où un arrêt des calculs.

Index d'exclusion des calculs géochimiques

C'est un fichier grille facultatif, d'extension « no_ch ».

Son code de champ est : « ZON_NO_GEOCHI ».

Ce fichier grille permet de ne pas réaliser de calcul géochimique dans les mailles de certaines zones du domaine modélisé. Ces zones peuvent correspondre par exemple :

- À des « épontes thermiques », de perméabilité quasi-nulle. Dans de telles épontes thermiques, il est ainsi possible de faire uniquement un calcul de transfert thermique, sans calcul géochimiques.
- À des régions aval, éloignées des zones réactives ou bien éloignées des zones d'intérêt.

Les calculs géochimiques sont réalisés uniquement dans les mailles ayant un « index d'exclusion des calculs géochimiques » égal à 0.

⇒ Donc : il n'y a pas de calcul de géochimie dans les mailles ayant un « Index d'exclusion des calculs géochimiques » égal à 1 (ou supérieur à 1).

Par défaut, si on ne définit pas de fichier d'« Index d'exclusion » : les calculs géochimiques sont réalisés dans toutes les mailles actives du domaine.

Attention : Cet « Index d'exclusion des calculs géochimiques » est utilisé lors de l'« initialisation de PHREEQC », pour établir, une fois pour toutes, une

correspondance entre les mailles de MARTHE et les mailles de PHREEQC. Cet « Index d'exclusion » ne doit donc jamais être modifié au cours de la simulation, dans le « fichier des pas de temps ».

Noms des éléments et espèces géochimiques (choix des « Espèces et Infos »)

Fichier facultatif pour une utilisation avancée.

Avec le moteur géochimique PHREEQC :

- Par défaut : Si ce fichier est absent, toutes les « Espèces ou Infos » des paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch » seront récupérées. S'il y a des « Espèces ou Infos » inutiles, il y a davantage de besoins de mémoire, et également un potentiel ralentissement des calculs.
- Ce fichier facultatif, s'il est présent, permet de sélectionner les « Espèces ou Infos » des paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch » qui seront récupérées à partir des calculs réactifs. Ce fichier est en fait un fichier de « Sélection d'espèces ou Infos à récupérer ». Le fichier donne la liste des seules « Espèces ou Infos » qui seront récupérées par MARTHE. Seuls les champs d'« Espèces ou Infos » de cette liste pourront être pris en compte pour :
 - Une sauvegarde du champ à certains pas de temps.
 - Ou bien pour la sauvegarde des historiques dans certaines mailles.

La Figure 1 donne un exemple de fichier « Nom des éléments et espèces » (c'est-à-dire « Sélection d'espèces ou Infos à récupérer »).

Variables chimiques restituées (fichier projet : Mon_Projet.rma)	
1	: pH
0	: pe
3	: pct_err
4	: k_Quartz
0	: dk_Quartz

Figure 1 – Exemple de fichier « Sélection d'Espèces ou Infos à récupérer ». Dans cet exemple, les éléments « pe » et « dk_Quartz » ne seront pas récupérés.

Référence des concentrations des composants chimiques

(Pour mémoire)

Index d'exclusion du transport de concentration

C'est un fichier grille facultatif, d'extension « nocon ».

Son code de champ est : « ZON_NO_CONCEN ».

Ce fichier grille n'est pas réellement un fichier relatif aux calculs géochimiques. Il permet de ne pas réaliser de calcul de transport dans les mailles de certaines zones du domaine modélisé. Ces zones peuvent correspondre, par exemple, à des épontes thermiques, de

perméabilité quasi-nulle. Dans de telles épontes thermiques, il est ainsi possible de faire uniquement un calcul de transfert thermique, sans calcul de transfert de masse.

Le transport de la concentration est effectué uniquement dans les mailles ayant un « Index d'exclusion du transport » égal à 0.

⇒ Donc il n'y a pas de transport dans les mailles ayant un « Index d'exclusion du transport » égal à 1 (ou supérieur à 1).

Par défaut, si on ne définit pas de fichier d'« Index d'exclusion » : le transport de la concentration des composants est effectué dans toutes les mailles actives du domaine.

5. Brève description du fichier PHREEQC

La mise en œuvre d'un calcul de transfert réactif suppose que l'utilisateur est familiarisé avec le code de calcul PHREEQC le « fichier PHREEQC ».

On donne cependant ci-dessous une brève description d'un « fichier PHREEQC » (fichier généralement d'extension [.phr] ou [.pqi]). Cette description rassemble des éléments traduits de la notice d'utilisation anglaise de Parkhurst, D.L. et Appelo, C.A.J. (2013).

On indique également les mots-clés qui ne doivent pas apparaître pour une utilisation couplée avec MARTHE, et ceux qui apparaissent généralement. On précise aussi certaines particularités en relation avec un calcul de transport réactif couplé.

On rappelle également les unités et les valeurs par défaut pour les variables courantes.

On indique aussi comment créer un ou plusieurs « traceurs » non réactif.

5.1. Principes généraux pour une simulation avec PHREEQC, sans couplage avec un code de transport externe

5.1.1. Organisation générale du fichier d'entrée PHREEQC

C'est le « fichier d'entrée PHREEQC » qui définit les compositions initiales des « solutions », les concentrations initiales des « minéraux », les cinétiques de réactions (« RATES »), les termes d'échanges (« EXCHANGE », « SURFACE »), etc.

Ce fichier, est lu par les modules de PHREEQC. C'est un fichier texte qui a généralement pour extension [.phr] ou [.pqi], mais on peut lui donner n'importe quelle autre extension. La constitution de ce fichier d'initialisation peut être facilitée en utilisant le logiciel « Notepad++ » intégrant les mots-clés de PHREEQC. Mais n'importe quel éditeur de texte peut être utilisé.

Lors d'une utilisation sans couplage avec un code de transport externe, le fichier contenant la « base de données géochimique » ou « base thermo » sera lu en premier par les modules de PHREEQC.

Tous les éléments, qui ont été lus auparavant dans le fichier de la base de données, (par exemple « SOLUTION_MASTER_SPECIES », « SOLUTION_SPECIES », « EXCHANGE_MASTER_SPECIES », « EXCHANGE_SPECIES », « SURFACES_MASTER_SPECIES », « SURFACES_SPECIES », « PHASES », etc. peuvent être redéfinis dans ce fichier d'initialisation PHREEQC : par blocs de données en utilisant les mêmes mots-clés.

Dans ce fichier d'initialisation PHREEQC, les lignes sont lues jusqu'à la rencontre du premier mot-clé « END ». Puis les mots-clés sont traités pour réaliser une « simulation » c'est-à-dire généralement un calcul de spéciation géochimique, et/ou une réaction de dissolution/précipitation, d'échange cationique, etc.

Les objets comme « SOLUTION », « EQUILIBRIUM_PHASES », « EXCHANGE », etc., sont identifiés par un numéro, ou une plage de numéros : Par exemple « SOLUTION 4 » ou « SOLUTION 4-7 ».

Remarque : Dans les calculs de PHREEQC sans couplage avec un code de transport externe, les mots-clés définis avec une plage de numéros se rapportent aux numéros de mailles du transport interne 1D de PHREEQC avec les mots-clés « ADVECTION » et « TRANSPORT ».

Dans une « simulation » :

- 1) Toutes les spéciations géochimiques des solutions sont calculées ;
- 2) Les compositions initiales des surface d'échange cationique paramétrées dans le bloc « EXCHANGE », et des surfaces d'adsorption déclarées dans le bloc « SURFACE » sont calculées ;
- 3) La simulation des réactions géochimiques est ensuite effectuée en utilisant le premier bloc « SOLUTION », « EQUILIBRIUM_PHASES », « KINETICS », « EXCHANGE », « SURFACE », etc. du fichier.

Ainsi, si un même mot-clé, par exemple « SOLUTION », est défini plusieurs fois dans une simulation, c'est celui qui est lu en premier, qui est utilisé pour un calcul de réaction, et non pas le mot-clé qui a le plus petit numéro.

Si des calculs doivent être effectués pour d'autres solutions et d'autres réactifs, il est conseillé d'insérer un mot-clé « END » avant de commencer une nouvelle simulation.

Lorsque les calculs de la « simulation » sont effectués : la lecture du fichier [.pqr] se poursuit jusqu'au prochain « END » pour une nouvelle « simulation ». Les calculs sont alors effectués, et ainsi de suite jusqu'à la fin du fichier.

5.1.2. Syntaxe des mots-clés, des identificateurs et des noms de symboles chimiques

Les mots-clés et les identificateurs peuvent être écrits en majuscules ou en minuscules. Mais pour un maximum de clarté, il est conseillé d'écrire les mots-clés (par exemple « SOLUTION ») en majuscules et les identificateurs (par exemple « temperature » ou « units ») en minuscules.

Les identificateurs peuvent être précédés d'un trait d'union, « - », et abrégés.

Les symboles chimiques comme « Ca », « X » doivent être orthographiés exactement comme ils apparaissent dans la première colonne des mots-clés « _MASTER_SPECIES » (par exemple « SOLUTION_MASTER_SPECIES » ou « EXCHANGE_MASTER_SPECIES »).

En particulier les symboles chimiques doivent toujours commencer par une majuscule. Par exemple « na » et « cl » ne seront pas reconnus comme « Na » et « Cl »

Les noms de minéraux doivent être orthographiés exactement comme ils le sont dans la base de données, dans le paragraphe « PHASES ».

En pratique la « casse » des noms des minéraux n'est pas importante et « calcite » sera interprétée comme « Calcite ».

5.1.3. Valeurs par défaut et unités dans le « fichier PHREEQC »

Les identificateurs qui n'apparaissent pas dans le fichier PHREEQC ont des valeurs par défaut.

Les unités et les valeurs par défaut sont les suivantes :

- pH : par défaut pH = 7
- p_e : par défaut $p_e = 4$ [$p_e = -\log_{10}(\text{activité de l'électron})$].
- Température : en °C ; par défaut : 25 °C (mot-clé : -temperature).
- Concentrations des solutions : par défaut en « mmol/kgw » (milli-mole par kg de solution). Pour être cohérent avec les concentrations calculées, il est conseillé de définir, dans chaque paragraphe « SOLUTION » : « units mol/kgw » (ou bien « units mol/L »). On peut également définir « units mg/L » pour initialiser des solutions en mg/L.

Attention : Les concentrations inférieures à **1.e-25 mol/kgw** (ou **1e-22 mmol/kgw**) sont ignorées.

Attention : Si les concentrations sont rentrées en mg/L, il faut veiller à définir la spéciation sous laquelle l'espèce chimique est déclarée à l'aide de l'opérateur « as », par exemple :

units	mg/l		
Si	61.75	as H4SiO4	soit 6.43×10^{-4} mol/l

Alors que si l'on exprime la silice sous forme de SiO₂ on a pour le même nombre de moles de Si :

units	mg/l	
Si	38.61	as SiO2

- Concentrations des « EXCHANGE » et « SURFACE » par défaut en moles (par L de terrain).
- Masse d'eau : par défaut 1 kg (mot-clé : -water), soit 55.51 mol si la densité de la solution est égale à 1.
- Densité de la solution : par défaut 1 kg/L (mot-clé : -density).
- Pression : en atmosphères ; par défaut 1 atm. (mot-clé : -pressure) [pas pris en compte]
- Indice de Saturation d'un minéral (ou d'un gaz) « Equilibrium_Phases » : par défaut 0 (S'il n'y a aucun nombre qui suit le nom du minéral)
- Quantité de minéraux (ou de gaz) « Equilibrium_Phases » : par défaut 10 mol (par L de terrain).
(S'il n'y a pas de 2^{ème} nombre suivant le nom du minéral. Le 1^{er} nombre étant l'indice de saturation).
Dans un bloc « Equilibrium_Phases » s'il y a un nom de minéral suivi d'aucun nombre : par exemple « Calcite », il y aura donc par défaut : un indice de saturation égal à 0, et 10 mol (par L de terrain).
- Quantité initiale de réactant dans un bloc « KINETICS » : en mol/L de terrain ; par défaut 1 mol par L de terrain (mot-clé : -m0).

- Tolérance de convergence (« -convergence_tolerance ») : sa valeur par défaut est égale à 10^{-8} . Sa valeur par défaut est égale à 10^{-12} si on a mis l'option « -high_precision » dans le paragraphe « Selected_Output ».

Remarque :

Pour les gaz : l'Indice de Saturation « SI » est le logarithme décimal de la fugacité (en atmosphère), c'est-à-dire pour un gaz parfait : le logarithme décimal de la pression partielle exprimée en atmosphère.

Par exemple : « CO2(g) -2.5 » correspond à un indice de saturation « SI = -2.5 », soit $\log_{10}(\text{Pression_CO}_2) = -2.5$. La pression partielle est donc égale à $10^{-2.5}$ atm., c'est-à-dire $3.16 \cdot 10^{-3}$ atm, ce qui correspond à 0.32 % de CO2(g).

5.2. Spécificités pour un calcul de transport réactif avec MARTHE

5.2.1. Liste des mots-clés qui ne doivent pas apparaître dans le fichier

Un certain nombre de mots-clés ne doivent pas apparaître pour une utilisation couplée avec MARTHE. En effet ces mots-clés décrivent des processus de « transport interne » à PHREEQC, ou bien des processus de « réaction » qui n'existent pas dans un calcul de MARTHE réactif.

Dans un certain nombre de cas, les paragraphes relatifs à ces mots-clés sont ignorés, mais dans d'autre cas ils peuvent provoquer une erreur d'exécution fatale.

Dans tous les cas ces mots-clés, et les paragraphes associés nuisent à la lisibilité et peuvent induire en erreur s'ils ne sont pas pris en compte.

Les mots-clés qui ne devraient pas apparaître sont les suivants :

- ADVECTION (transport interne)
- DATABASE (fichier base de données) : il est ignoré
- INVERSE_MODELLING
- PRINT
- REACTION
- REACTION_PRESSURE
- REACTION_TEMPERATURE
- TRANSPORT
- USER_GRAPH

Par ailleurs dans le paragraphe « SELECTED_OUTPUT », l'instructions suivante n'est pas prise en compte :

-file, par exemple : « -file output.sel », qui sert à définir un fichier de résultats pour PHREEQC, mais qui n'est pas créé par MARTHE-PHREEQC.

Il faudra également veiller à ne pas avoir d'instructions de type : « -steps 20 in 15 », ni d'instruction de type : « -time_step 500 » dans la définition des « RATES ».

(Paramètre correspondant aux pas de temps déclarés pour une réaction cinétique effectuée en mode batch sans couplage).

On peut mettre un commentaire après un numéro de « SOLUTION » ou Equilibrium_Phase ou autre, par exemple :

SOLUTION 0 Solution injectée

Attention :

On veillera cependant à ne **jamais mettre d'apostrophe** « ' » ni de **point-virgule** « ; » dans un tel commentaire.

Par exemple : « **SOLUTION 0 Eau injectée en contact avec l'Oxygène** » génère un grave problème : tout ce qui suit l'apostrophe, jusqu'au prochain apostrophe est ignoré.

De même « **SOLUTION 0 Eau injectée ; (Avec Fe_di)** » génère un grave problème puisque « ; » est le symbole qui indique une nouvelle ligne : « (Avec Fe_di) » qui ne sera pas reconnue.

Il est donc fortement conseillé de faire précéder le commentaire par un « # », qui est le caractère de commentaire dans PHREEQC :

« SOLUTION 0 # Eau injectée en contact avec l'Oxygène » Ne pose pas de problème.

« SOLUTION 0 # Eau injectée ; (Avec Fe_di) » Ne pose pas non plus de problème.

5.2.2. Principaux mots-clés qui peuvent apparaître dans le fichier

Les principaux mots-clés qui peuvent apparaître sont les suivants :

- SOLUTION
- EQUILIBRIUM_PHASES
- KINETICS
- RATES
- EXCHANGE
- SURFACE
- SAVE
- MIX
- USE
- SELECTED_OUTPUT
- USER_PUNCH
- KNOBS (pour définir des paramètres numériques)
- END
- TITLE
- GAS_PHASE

Dans le bloc KNOBS, c'est-à-dire « Boutons », on pourra avoir par exemple les options suivantes :

-iterations 500 Fixe un maximum de 500 itérations : valeur par défaut = 100.

-convergence_tolerance 1e-10 Fixe une erreur d'équilibre molaire ne dépassant pas $10^{-10} \times M_i$, où M_i est le nombre total de moles de l'élément n°i. Par défaut : tolerance = 10^{-8} .

Remarque : Si dans le paragraphe « Selected_Output » on mis l'option « -high_precision », alors la « tolérance » par défaut est égale à 10^{-12} au lieu de 10^{-8} .

Les mots-clés suivants peuvent également apparaître, pour compléter un fichier de « base de données thermodynamique », ou bien pour en modifier des valeurs :

- SOLUTION_MASTER_SPECIES
Correspondance entre le nom de l'élément et les espèces primaires aqueuses dites « maîtresses » et les espèces secondaires. Dans ce bloc sont déclarés la contribution de l'espèce chimique au calcul de l'alcalinité, la masse molaire utilisée pour faire la conversion d'unité en mol/kgw, et la masse molaire de l'espèce primaire.
- SOLUTION_SPECIES
Ce bloc est utilisé pour définir des réactions chimiques et les paramètres associés (log K, paramètres de coefficient d'activité, etc.)
- EXCHANGE_MASTER_SPECIES
Correspondance entre le nom des sites d'échange cationique et des espèces échangées.
- EXCHANGE_SPECIES
Ce bloc est utilisé pour définir les demi-réactions décrivant les échanges cationique sur une surface d'échange le plus généralement nommée « X » et les paramètres thermodynamiques associés.
- SURFACE_MASTER_SPECIES
Correspondance entre le nom des sites d'adsorption de surface et les espèces « maîtresses » de surface.
- SURFACE_SPECIES
Ce bloc est utilisé afin de définir les réactions de complexation de chaque espèce de surface et la constante thermodynamique (log K) associée.

5.2.3. Les concentrations récupérées par MARTHE lors de l'initialisation

Quand on définit une solution chimique à l'équilibre thermodynamique avec un minéral. Par exemple :

```
SOLUTION 5
-units mol/kgw
Ca      1e-5
C       1e-5

EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite  0    10.0

END
```

Si la composition chimique de la solution ne correspond pas à un état d'équilibre avec la Calcite, il y a réaction de la solution avec la Calcite. La composition de la solution et la quantité de Calcite vont évoluer. Cependant MARTHE récupère les concentrations **avant** réaction (ici

Ca = 1e-5 ; C = 1e-5). Si on souhaite récupérer les concentrations de la solution après réaction : il faut « Sauvegarder » la solution après réaction, juste avant le « END ».

Pour cela il y a 2 méthodes :

```
SAVE SOLUTION 5
END
```

Ou bien

```
RUN_CELLS
  -cells 5
END
```

Dans ce dernier cas, avec « RUN_CELLS » : les solutions, les minéraux, etc. sont automatiquement sauvegardées (il y a un « SAVE » implicite).

Remarque : Il est possible également d'utiliser les syntaxes suivantes :

- `SAVE SOLUTION 5-7` => Sauvegarde la solution courante sous le nom de Solution n°5, n°6 et n°7.

Ou bien :

- `RUN_CELLS`
`-cells 5-7`

Il est également possible de récupérer une solution existante, de la faire réagir avec des minéraux, puis de sauvegarder les concentrations de ses composants :

```
USE SOLUTION 4
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite 0 10.0
SAVE SOLUTION 8
END
```

Dans cet exemple : On fait réagir la « Solution n°4 » avec 10 moles de Calcite, et on la sauvegarde sous le nom « Solution n°8 ». Cette solution n°8 pourra être utilisée, par exemple comme condition initiale.

5.2.4. Définition des cinétiques de réaction pour les minéraux (bloc « RATES »)

Il est important d'écrire les définitions des taux (« RATES ») des cinétiques de réaction (en phase aqueuse homogène) en tenant compte du volume courant de l'eau. Ceci se fait souvent en calculant le taux de réaction par litre d'eau et en le multipliant par le volume de solution (fonction Basic « SOLN_VOL » de PHREEQC).

Les taux dépendant de la surface réactive des minéraux, ne dépendent pas du volume d'eau. Cependant, il est important d'utiliser une valeur de surface réactive correcte pour la cinétique de réaction. Pour normer cette surface par le nombre de moles de réactants : l'aire spécifique (en m^2 par mole de réactif) peut être défini comme un paramètre (« KINETICS; -parm »). Dans le bloc « RATES » ce paramètre peut être récupéré et multiplié par le nombre de moles de réactif (fonction de Basic « M »), de façon à obtenir la surface réactive.

Dans les nouvelles bases de données thermo, les définitions des « RATES » ont été révisées. Le paramètre de surface réactive a été remplacé par la surface réactive spécifique (surface par mole de réactif). Également, pour les cinétiques de réaction aqueuses, le volume de solution a été ajouté de manière explicite.

5.2.5. Les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch »

Ces paragraphes servent à définir les éléments qui pourront être récupérés par MARTHE après chaque étape de calcul géochimique.

Pour être sûr qu'ils soient pris en compte : il est conseillé de mettre ces paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch » en début du « fichier PHREEQC », après le Titre défini par le mot-clé « TITLE ».

Dans un calcul de transport réactif avec MARTHE, ces éléments ne seront pas écrits directement dans un fichier. En effet un tel fichier pourrait avoir une taille considérable et être peu exploitable. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un indicateur du genre « -file output.sel ». Si un tel identificateur existe, il sera ignoré, mais cela ne posera pas de problème.

Il y a quelques spécificités relatives aux éléments du fichier « Selected_Output » (et « User_Punch ») :

- Il n'est pas nécessaire de faire apparaître dans ce paragraphe de « composants » par l'identificateur « -totaux » ou « -tot ». En effet les concentrations de tous les composants sont récupérées automatiquement par MARTHE, même s'ils n'apparaissent pas dans ce paragraphe. Ils pourront donc être sauvegardés sous forme d'historiques, dans certaines mailles ou bien à certains pas de temps, sous forme de grilles.

Ce n'est pas une erreur de les faire apparaître, mais il en résulte une augmentation de la mémoire nécessaire.

Remarque : Les « Totaux » récupérés, sous forme d'« Espèces ou Infos », dans ce paragraphe sont exprimés en « mol/kgw » (molarité). En revanche, quand ils sont obtenus directement par MARTHE sous forme de « composants », ils sont exprimés en « mol/L » (molarité) : puisqu'ils sont destinés à être transportés. La différence est cependant faible quand la densité de la solution est proche de 1, ce qui est le cas général, à part dans les solutions extrêmement concentrées.

- Les « minéraux », soit déclarés dans un bloc « Equilibrium Phases », soit déclarés dans un bloc « Kinetics », n'ont pas besoin d'apparaître dans ce paragraphe, car ils seront récupérés automatiquement par MARTHE et pourront être sauvegardés sous forme de « Minéraux » ou « Solides ».
- La concentration des minéraux récupérés après calcul, comme la concentration initiale des minéraux définie dans les blocs « Equilibrium_Phases » ou « Kinetics », ou bien la

concentration de minéraux modifiée par MARTHE, est toujours exprimée en « mol par Litre de terrain », parfois appelée « mol par Litre de sol ». Il s'agit bien d'un litre de « terrain » contenant de la matrice solide et des pores. Pour être très clair : Dans un « litre de terrain », ou dans un « litre de sol », totalement saturé, de porosité égale à 20 %, il y a 0.20 litre de solution. La concentration des minéraux ne peut *jamais* être définie en mol/L d'eau, ou en mol/kgw.

Remarque importante : Ceci s'applique également dans les définitions des « RATES », c'est-à-dire des cinétiques de réaction. Les quantités initiales (mot clé « -m0 ») sont exprimées en « mol par Litre de terrain ».

Remarque : Cette unité en « mol/L de terrain » est différente de celle utilisée par MARTHE avec d'autres moteurs géochimiques. Par exemple : avec le moteur géochimique TREAT, ou avec les « Simulateurs » spécifiques (SCS) : les concentrations des minéraux sont exprimées en mol/m³ de terrain. (Lors d'une utilisation de PHREEQC non couplée les quantités de phases solides sont exprimées en mol correspondant à la masse de solution, par défaut 1 kg).

5.3. Création d'un composant « traceur »

Il peut être utile de créer des composants « traceurs » pour déterminer de quelle limite provient l'eau en un point, ou bien quelle serait la vitesse de déplacement en l'absence de réaction.

Un traceur est un composant que ne réagit pas avec les autres composants, ni avec les minéraux. On pourrait ajouter une petite quantité d'un composant peu réactif, mais cette méthode n'est pas optimale parce qu'elle modifie parfois les compositions.

Pour créer par exemple 2 traceurs, par exemple de noms respectivement « Limite_nord » et « Injection », on procède de la manière suivante :

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
  Limite_nord   Limite_nord   0   1   1
  Injection     Injection     0   1   1
```

```
SOLUTION_SPECIES
  H2O + 0.01e- = H2O - 0.01
  log_k         -9
```

```
Limite_nord = Limite_nord
  log_k       0
  -gamma      1e12  0
```

```
Injection = Injection
  log_k      0
  -gamma     1e12  0
```

Ou bien, pour créer un traceur de nom : « traceur_sud » :

SOLUTION_MASTER_SPECIES

```
traceur_sud    traceur_sud    0    1e-10    1e-10
```

SOLUTION_SPECIES

```
traceur_sud = traceur_sud
log_k        0
-gamma      1e99  0
```

On utilise alors ces traceurs en ajoutant une certaine quantité (par exemple 1 mole) de ce composant traceur à certaines solutions comme suit :

SOLUTION 0 Injectée

```
pH          3.907
-units      mol/kgw
C           3.409e-02
Injection 1
```

SOLUTION 1 Nord

```
pH          8.275
-units      mol/kgw
C           9.868e-04
Ca          4.973e-04
Limite nord 1
```

5.4. Création d'un gaz (quasi) inerte

Dans les simulations avec prise en compte de gaz, Il peut être utile de créer un gaz inerte, c'est-à-dire un gaz ayant une pression partielle, mais non réactif.

Pour créer un tel gaz on peut utiliser la syntaxe suivante :

SOLUTION_MASTER_SPECIES

```
Inert_gas    Inert_gas    0    Inert_gas    1
```

SOLUTION_SPECIES

```
Inert_gas    =    Inert_gas
```

PHASES

```
Inert_gas(g)
Inert_gas    =    Inert_gas
-log_k        -100
-T_c          150
-P_c          3000
```

6. Les fichiers toujours nécessaires pour une simulation de transport réactif

Pour effectuer une simulation de transfert réactif, les fichiers nécessaires sont au minimum les suivants :

- Quelques fichiers de champs spatialisés de géométrie. Au minimum :
 - Un fichier maillé de « Perméabilité » qui définit en particuliers l'extension du maillage, les dimensions des mailles et l'extension des aquifères dans le maillage.
 - Un fichier maillé d'« Altitude du substratum » des aquifères.
 - Un fichier maillé d'« Altitude topographique » de la limite supérieure des aquifères.
- Un fichier de « Couches aquifères et Gigognes » : pour décrire le nombre de couches et le type de maillage. (fichier créé automatiquement par WinMarthe).
- Un fichier de « Profil d'utilisation » : c'est un fichier facultatif de confort pour faciliter la simulation de problèmes simples.
- Un fichier de « Paramètres généraux » : pour choisir les fonctionnalités, définir des options et des paramètres constants.
- Un fichier de description des « Pas de temps » de modèle
- Un fichier de définition de « Mailles à historiques » : c'est un fichier facultatif souvent utile pour sauvegarder dans certaines mailles des historiques d'évolution de champs calculés, à chaque pas de temps.

Pour réaliser les calculs de transport il faut également disposer du fichier suivant :

- Un fichier maillé de porosité.

Pour réaliser les calculs géochimiques, il faut disposer de fichiers pour le transport réactif, c'est-à-dire de fichiers de :

- Paramètres géochimiques de la simulation (« Fichier PHREEQC »), [.phr] ou [.pqi].
- Base thermo de réactions géochimiques (par exemple « phreeqc.dat »).
- Numéro de zone d'initialisation de géochimie pour PHREEQC

Et facultativement de fichiers de :

- Liste de numéros de solutions chimiques
- Index d'exclusion des calculs géochimiques
- Index d'exclusion du transport de concentration.

Remarque : Dans MARTHE quand un fichier maillé est uniforme, pour simplifier il est possible de ne pas créer le fichier et de lui donner comme nom « =valeur ».

Par exemple si la porosité a une valeur uniforme de 5 %, il suffira de donner au fichier des porosités le nom (code) : « =5 » (sans les guillemets). Ceci est possible pour n'importe quel fichier maillé, sauf pour le fichier des perméabilités qui est utilisé pour définir les dimensions des mailles.


Précisions sur le fichier « Profil d'utilisation » :

C'est un fichier de confort qui sert uniquement à masquer les fichiers et paramètres inutiles pour le profil d'utilisation sélectionné.

Il est utilisé uniquement par les préprocesseurs (WinMarthe, Paramart). Le moteur de calcul (MARTHE) n'en tient pas compte.

L'utilisation d'un fichier de « profil d'utilisation » permet de simplifier considérablement l'utilisation de MARTHE en faisant apparaître dans les menus uniquement les paramètres, les champs et les fichiers potentiellement nécessaire à la simulation prévue.

Pour les calculs de transfert réactif : le fichier « profil d'utilisation » permet de faire apparaître uniquement les paramètres et champs pertinents en relation avec le moteur géochimique : ici PHREEQC.

La définition du profil d'utilisation, d'extension [.prfu], est réalisée avec le module de « gestion des données non maillées », accessible par le bouton  de la barre d'outils du bas du cadre de WinMarthe, en choisissant la ligne « Profil d'utilisation » (Figure 2).

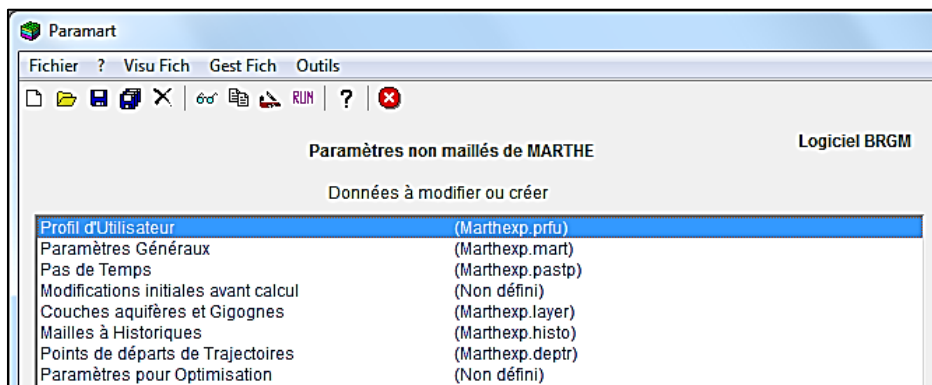


Figure 2 – Sélection du fichier « Profil d'utilisation ».


Un exemple de fichier de « profil d'utilisation » généré par WinMarthe, pour une simulation avec le moteur géochimique PHREEQC, est présenté Figure 3.

Dissolution de la Calcite par une solution chargée en CO2 [Titre descriptif]
 *** Profils d'Utilisation [Logiciel MARTHE 7.5] ***
1=Hydrodynamique simple en régime permanent
1=Régime Transitoire
 0=/// Transport ///

1=Transport de masse Classique
 0=Zone Non Saturée
 0=Rivières, Drains, Lacs (1=Rivières et/ou Lacs ; 2=Drains ; 3=tous les 3)
 0=Hydroclimatologie, Cultures, Nitrates
 0=Salinité (1=Oui ; 2=Calcul de la Salinité et de la Densité)
 0=Interface Eau douce/Eau salée
2=Température (1=Oui ; 2=Calcul de la Température)
 0=Multiphasique
 0=Écoulements de Gaz
2=Couplage Géochimique ou Multicomposant. (1= Chaîne ; **2=PHREEQC** ; 3=TREACT)
 0=Utilisation Avancée
 0=Compatibilité avec des versions antérieures
 0=Utilisation très avancée = Tout

*Figure 3 – Exemple de fichier profil d'utilisation avec :
 Transport de masse + Calcul de la température + couplage géochimique PHREEQC.*

7. Le fichier des paramètres généraux de calcul

Ce chapitre se rapporte aux paramètres rassemblés dans le fichier des « Paramètres Généraux ». Ce fichier est géré par le module de « gestion des données non maillées », accessible par le bouton  de la barre d'outils du bas du cadre de WinMarthe, en choisissant la ligne « Paramètres Généraux » (Figure 4).

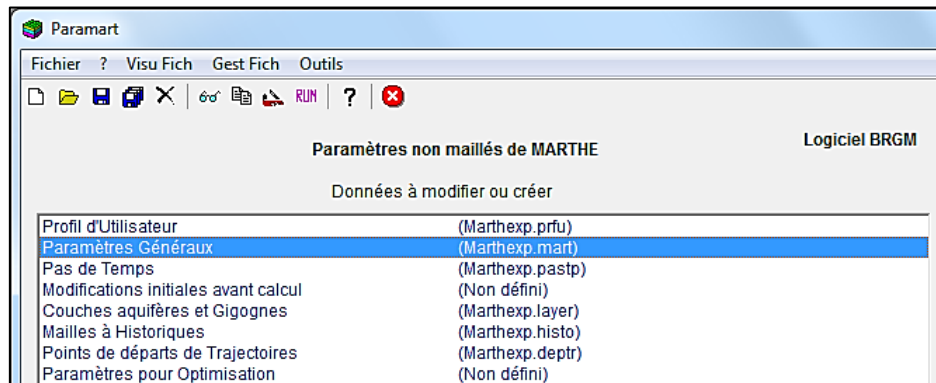


Figure 4 – Sélection du fichier des « Paramètres Généraux ».

Ce fichier des « Paramètres Généraux » est utilisé uniquement par le moteur de calcul MARTHE.

Ce fichier, d'extension [.mart], est organisé en paragraphes, chacun étant relatif à des fonctionnalités différentes.

Quand on a sélectionné le fichier des « Paramètres Généraux », on l'ouvre le plus souvent avec le préprocesseur WinMarthe, cependant il est aussi possible de l'ouvrir avec l'« Éditeur de Texte » intégré pour faire une modification ponctuelle. Il faut alors procéder avec soin, en respectant au maximum les « alignements » du fichier, etc. L'utilisateur averti qui modifie directement le fichier avec un éditeur de texte le fait « à ses risques et périls »

Remarque : Dans les paragraphes suivants, quand on indique qu'on donne la valeur « rien » à un paramètre, cela signifie qu'on ne lui fixe aucune valeur et qu'on le laisse à vide. Cela ne signifie pas qu'on introduit le texte « rien »

Dans le présent rapport, seuls sont décrits les paramètres relatifs au couplage géochimique, ou bien aux spécificités du transport pour les calculs de transport réactif.

Le paragraphe spécifique au transfert réactif est le paragraphe :

- Géochimie

Il est présenté en premier. Les paragraphes suivants, qui présentent des spécificités pour le transfert réactif, seront présentés ensuite :

- Sauvegardes et contrôles
- Unités des données
- Options de Géométrie, États de Référence, Processeurs
- Concentration et trajectoires

- Réseau Hydrographique, Drains, Lacs
- Contrôles sur écran
- Allégements des écritures sur le fichier « bilandeb.txt »
- Initialisation avant calculs

7.1. Paramètres du paragraphe : Géochimie

On décrit ici uniquement les paramètres concernant le moteur géochimique PHREEQC-RM.

```

1 = Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisat.]
0 = Élément Chimique 'H2O' Non Transporté [Déf = 0 => Transporté]
1 = Spéciation Initiale [0=Non ; 1 ou * Oui]
Phreeqc = Moteur géochimique [1=SCS ; 2=Phreeqc ; 3=Treact]
0 = Calculs géochimiques uniq aux dates spécifiées [0=Non ; 1=Aux dates spécif.]
1 = Possibilité de sauvegarde des champs de variation d'Espèces/Infos
0 = Type de Fonctionnement [0=Standard ; 1=Particulier ; 2=Débogage]

```

Calcul d'Interactions Chimiques

- 0 = Pas de calculs d'interactions géochimiques
- 1 = Calculs d'interactions géochimiques
- -1 = Uniquement calcul d'initialisation.

Avec l'option d'initialisation « -1 » : Le moteur géochimique PHREEQC réalise uniquement une étape d'initialisation qui détermine automatiquement :

- Le nombre de « composants » qui doivent être transportés par le module de transport, c'est-à-dire le nombre d'espèces chimiques totales.
Parmi ces composants il y a en particulier les 4 composants suivants :
 - H2O
 - H
 - O
 - Charge = « Le déséquilibre de charge électrique ».
- Le nom de tous les composants
- Le nombre « minéraux » à l'équilibre « Equilibrium_Phases » et leurs noms.
- Le nombre de « minéraux » avec cinétique « Kinetics » et leurs noms.
- Le nombre total de variables chimiques restituées par les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch », et leurs noms.

Le calcul s'arrête alors après cette étape d'initialisation.

Dans MARTHE, les éléments chimiques restituées par les paragraphes « Selected_Output » et/ou « User_Punch » sont appelés « Espèces ou Infos ». Ce sont par exemple le pH, le pourcentage de convergence (« percent_error »), la concentration en « CaHCO3+ », la masse volumique de l'eau, etc.

Les « Espèces ou Infos » peuvent comprendre également des minéraux, ou des « composants ». Cependant la concentration d'un composant obtenue par le « Selected_Output » est exprimée en mole par kg d'eau « mol/kgw », alors que la concentration des composants obtenue directement est en mole par litre de solution « mol/L »

Dans la terminologie de MARTHE : le « nombre de minéraux », c'est-à-dire d'« Éléments chimiques en phase solide », est la somme du nombre des « Kinetics » et du nombre des « Equilibrium_Phases ». Leurs noms sont, dans l'ordre : les noms des « Kinetics », puis les noms des « Equilibrium_Phases ».

Les « Equilibrium_Phases » peuvent également comporter des gaz, par exemple « CO2(g) ».

Élément chimique « H2O » non transporté

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Le composant « H2O » est transporté (conseillé).

- 0 => Le composant « H2O » est transporté (conseillé)
- 1 => Le composant « H2O » n'est pas transporté.

La signification des composants « H » et « O » est différente selon l'option choisie :

- Si on transporte le composant « H2O » : Les composants « H » et « O » sont les écarts d'oxygène et d'hydrogène par rapport à « H2O ».
- Si on ne transporte pas le composant « H2O » : Les composants « H » et « O » sont les vrais totaux, comprenant les atomes de « H » et de « O » de l'eau « H2O ». « H » a alors une concentration de l'ordre de 111 mol/L et « O » une concentration de l'ordre de 55.5 mol/L.
Il n'y a alors pas de composant « H2O ».

Spéciation Initiale

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Pas de calcul de spéciation initiale.

- 0 => Pas de calcul de spéciation initiale.
- 1 => Calcul de spéciation initiale (conseillé).
Avec ce moteur géochimique PHREEQC : quand on choisit de réaliser une spéciation initiale (conseillé), la spéciation initiale est calculée dans toutes les mailles soumises aux calculs de géochimie.

Moteur géochimique

Pour réaliser un calcul de transfert réactif avec le moteur géochimique PHREEQC : il faut donner le nom « **Phreeqc** » (en majuscule ou en minuscule) :

« Phreeqc = Moteur géochimique »

Calculs géochimiques uniquement aux dates spécifiées

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Calcul géochimiques à toutes les dates.

- 0 => Calcul géochimiques à toutes les dates.
- 1 => Calcul géochimiques uniquement à certains pas de temps spécifiés dans le fichier des « Pas de temps ».
À une date donnée du fichier des pas de temps : Pour effectuer un calcul géochimique à cette date il faut utiliser l'objet « CALCUL_CHIMIE »

Remarque 1 : Dans les modélisations avec schéma de calcul en « Zone Non Saturée » les calculs géochimiques ne sont pas effectués lors des sous-pas de temps (internes) de calcul.

Remarque 2 : Avec la méthode de transport « TVD », les calculs géochimiques ne sont pas effectués pendant les sous-pas de temps de transport TVD (qui sont imposés par la condition de Courant).

Possibilité de sauvegarde des champs de variation d'Espèces/Infos

Il est possible de [sauvegarder des champs](#) de variation de concentration depuis le début du calcul.

Par défaut, il est possible d'accéder aux variations de concentration des :

- Composants (éléments en phase liquide)
- Minéraux à l'équilibre (« Equilibrium_Phases ») ou avec cinétique (« Kinetics »)

En revanche, pour limiter les besoins en mémoire, par défaut il n'est pas possible d'accéder aux variations d'« Espèces ou Infos », c'est-à-dire aux variations des éléments qui apparaissent dans les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch ».

Par cette option, il est cependant possible d'accéder aux variations d'« Espèces ou Infos ».

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Pas d'accès aux variations d' « Espèces ou Infos ».

- 0 => Pas d'accès aux variations d' « Espèces ou Infos ».
- 1 => Accès aux variations d' « Espèces ou Infos ».
Il sera alors possible de sauvegarder, à certains pas de temps, des champs de variations d'« Espèces ou Infos ».

Remarque : Il est possible également de sauvegarder des [historiques de variation de concentration](#) depuis le début du calcul.

Type de Fonctionnement

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Fonctionnement standard (conseillé).

Exceptionnellement, en cas de difficulté, on pourra tenter d'obtenir des détails en donnant à cette option la valeur « 2 ». Cependant, excepté pour de très petit maillage, avec très peu de pas de temps on risque d'obtenir des fichiers de taille considérable qui seront inexploitable. Cette option est donc vivement déconseillée, excepté dans des cas très particuliers.

Paramètres du paragraphe « Géochimie » qui ne sont pas utilisés avec le moteur géochimique PHREEQC

Ces paramètres sont les suivants :

0 = Nombre de composants (Éléments chimiques primaires en phase liquide) [Fixé Automatiquement si on utilise le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Nombre de Minéraux (Éléments chimiques en phase solide) [Fixé Automatiquement si on utilise le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Nombre d'Espèces ou Infos géochimiques restituées pour sauvegarde [Fixé Automatiquement si on utilise le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Régime de cinétique géochimique : [0=Avec cinétique ; 1=Sans cinétique] [Sans objet avec le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Durée pour la spéciation initiale pour les minéraux avec cinétique [Sans objet avec le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Seuil de variation de concentration pour déclencher les calculs de Chimie [Les calculs sont réalisés dans <u>toutes</u> les mailles]
0 = Concentration molaire de l'eau (en moles / volume de solution) [Déf=0 => 55.51] [Sans objet avec le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Numéro de la maille pour centrage / spéciation initiale (si particules) [Pas opérationnel avec le moteur géochimique PHREEQC]
0 = Loi de variation Perméabilité = F (Porosité) [Sans objet avec le moteur géochimique PHREEQC] [Les 6 paramètres suivants concernent uniquement le moteur géochimique TREAT]
0 = TREAT : Nombre maximal d'itérations pour la géochimie [Déf=0 => 300]
0 = TREAT : Variat. relative de concentr. chimique entre 2 itérat. pour convergence
0 = TREAT : Nombre maximal d'itérations pour l'adsorption [Déf=0 => 30]
0 = TREAT : Variat de Concentration Adsorption entre 2 itérations pour convergence
0 = TREAT : Variat. maxi du taux de dissolution/précipitat. pour quasi-stationnaire
0 = TREAT : Variation maximale de concentration totale pour quasi-stationnaire
0 = Variation de la Porosité et Perméabilité [1=Oui , 2=Oui mais sans influence]

7.2. Autres paragraphes du fichier des paramètres généraux ayant des spécificités pour le transfert réactif

Ces paragraphes sont les suivants :

- Sauvegardes et contrôles
- Unités des données
- Options de Géométrie, États de Référence, Processeurs
- Concentration et trajectoires
- Réseau Hydrographique, Drains, Lacs
- Contrôles sur écran
- Allégements des écritures sur le fichier « bilandeb.txt »
- Initialisation avant calculs

7.2.1. Paramètres de : Sauvegarde et de contrôles

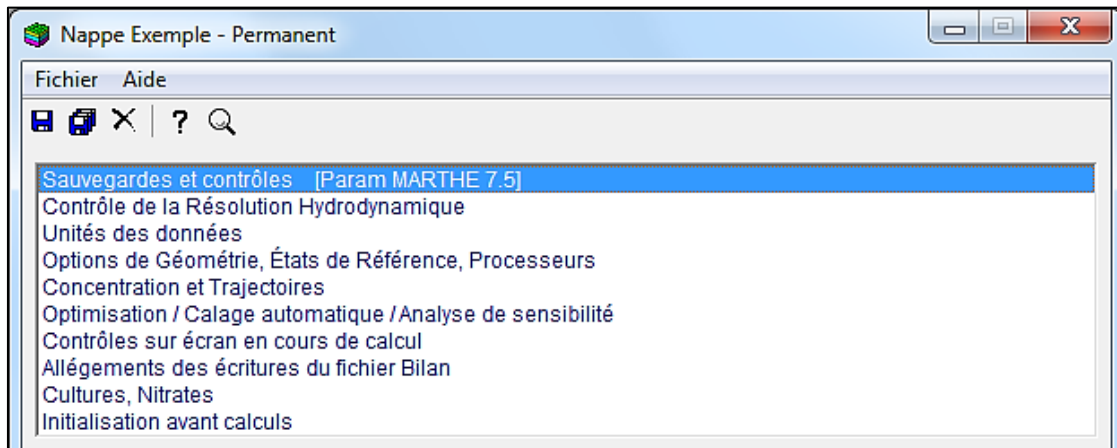


Figure 5 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe de sauvegarde et contrôles.

Les paramètres de ce paragraphe de sauvegardes et contrôles sont les suivants :

- Génération d'un « fichier liste » détaillé.
- Écriture sur listing de toutes les données de mailles lues (et déduites).
- Sauvegarde de l'état du projet en fin de calcul.
- Sauvegarde des historiques de variations par rapport au début de la simulation.
- Périodicité de sauvegarde des historiques.

Génération d'un « fichier liste » détaillé

- 0 = Pas de création de fichier listing.
- 1 = Création d'un fichier listing.

Le « fichier liste » (listing), de nom « marthe.txt », contient tous les détails dans les données lues ou transformées.

Écriture sur listing de toutes les données de mailles lues (et déduites)

Si on choisit cette option, les données de mailles lues (ou transformées) seront écrites dans le « fichier liste » de nom : « marthe.txt ».

On trouvera en particulier dans ce fichier la vérification de l'initialisation de la géochimie.

Sauvegarde de l'état du projet en fin de calcul

Option permettant de sauvegarder dans un nouveau « fichier projet » tous les champs du domaine dans leur état de fin de calcul.

Spécificité pour le transport réactif (ou multicomposant) :

Si on utilise cette option, on obtient le champ de concentration en fin de calcul. Cependant dans cette version, le fichier relatif aux concentrations, par exemple le fichier de nom « fin_calcul.conce », contient uniquement le champ de concentration du composant numéro 1.

Sauvegarde des historiques de variations par rapport au début de la simulation

- 0 = Non : pas de sauvegarde d'historiques de variations.
- 1 = Oui : sauvegarde des historiques de variations par rapport au début de la simulation.

Pour tous les historiques sélectionnés, on obtiendra *en plus* les [historiques de variations](#) dans le fichier de nom « [histodif.prn](#) ».

Spécificité pour le transport réactif (ou multicomposant) :

Cette option de sauvegarde est particulièrement utile pour obtenir l'historique des variations de concentrations en minéraux, qui peuvent être très faibles par rapport à la concentration initiale.

Remarque :

Il est également possible de demander spécifiquement, à certains pas de temps, la [sauvegarde](#) de la variation, depuis le début de la simulation, des champs :

- De la concentration des composants (concentration des totaux).
- De la concentration des minéraux (en équilibre, ou avec cinétique).

Et, sur [option](#)

- De la variation de la concentration, ou de la valeur des « Espèces ou Infos ».

Périodicité de sauvegarde des historiques

Ce paramètre permet de réduire la taille des fichiers quand il y a de très nombreux pas de temps (plusieurs dizaines de milliers ou centaines de milliers).

- 0 : Par défaut : sauvegarde à tous les pas de temps.
- k : Périodicité k : les sauvegardes se feront tous les « k » pas de temps.

Options qui ne sont pas disponibles lors des calculs de transport réactif

Les options suivantes ne sont pas disponibles lors des calculs de transport réactif moteur géochimique PHREEQC-RM :

- Sauvegarde des historiques de bilans massiques.
- Sauvegarde des historiques de convergence de géochimie.

7.2.2. Paramètres de définition des : Unités des données

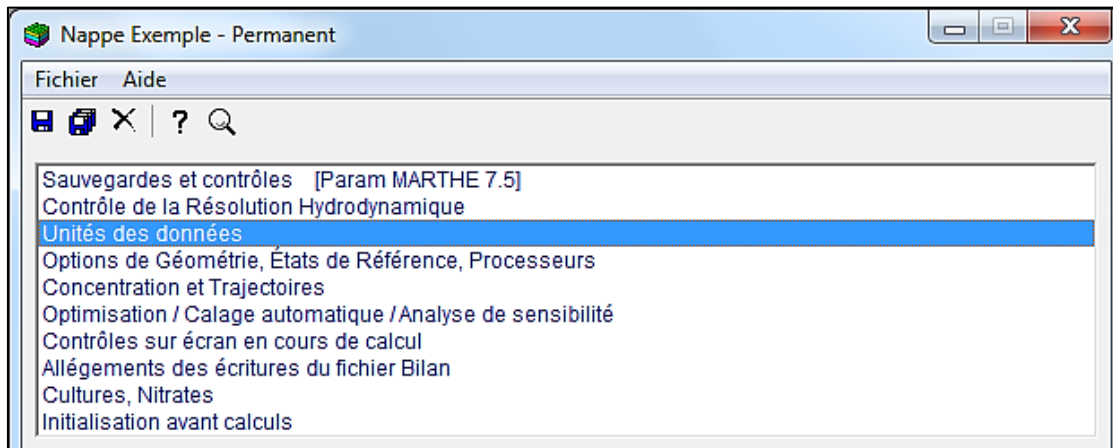


Figure 6 – Paramètres généraux : Paragraphe des unités de données.

Il est possible de définir des unités utilisateur pour la plupart des données utilisées dans la modélisation. Ces données sont utilisées pour les données d'entrée et pour les résultats calculés. Ces unités sont indépendantes les unes des autres : par exemple il est possible de définir le débit en m^3/h , la charge hydraulique en cm , le temps en jours, la masse en grammes et la concentration en mg/L .

Par défaut, sauf pour une ou deux exceptions signalées, si on ne précise pas l'unité c'est le système international (S.I.) qui est utilisé (mètre, seconde, kg).

Les unités suivantes ne sont pas utilisées lors des calculs de transfert réactif :

- Unité de concentration
- Unité de masse
- Unité de volume pour la concentration géochimique
- Type de lecture de la concentration des minéraux

Il faut leur laisser l'unité par défaut : 0 ou « rien ».

Les unités suivantes sont utilisées automatiquement pour les calculs et les résultats :

- Concentration des composants : mol/L de soluté (molarité).
- Concentration des minéraux (au sens large) : mol/L de terrain.
- Masse injectée (Dirac) : mol.
- Flux massique injecté : mol/unité de temps.

On remarque qu'avec le moteur géochimique Phreeqc-RM : les concentrations des minéraux calculées sont toujours en « mol / L de terrain », alors qu'avec les autres modèles géochimiques, TREAT, ou les modèles spécifiques (SCS) : elles sont exprimées mol/m^3 de terrain).

Précision sur l'unité en « mol par Litre de terrain », parfois appelée « mol par Litre de sol » :

- Il s'agit bien d'un litre de terrain, contenant de la matrice solide et des pores.
- Par exemple :
 Dans milieu saturé, de porosité égale à 20 % :
 ⇒ Il y a 0.20 litre de solution dans un litre de terrain (c'est-à-dire dans un litre de sol).

7.2.3. Paramètres des : Options de Géométrie, États de Référence, Processeurs

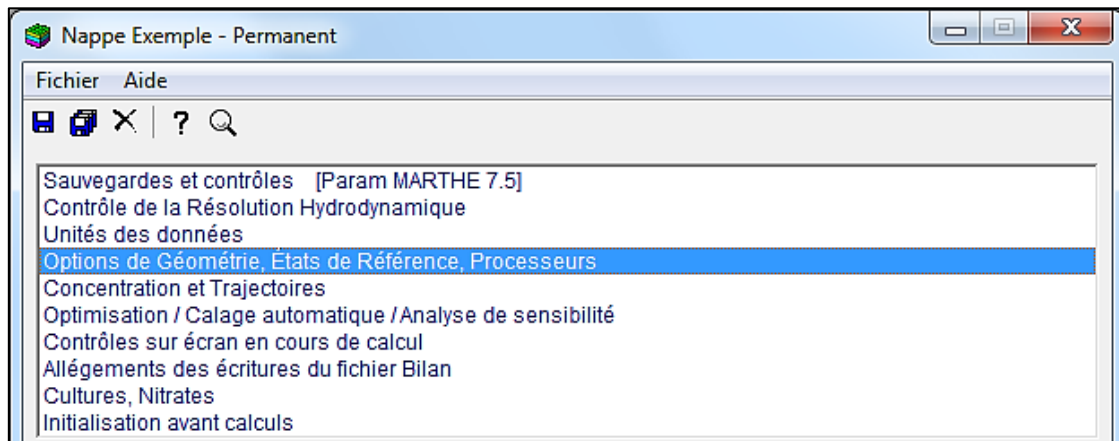


Figure 7 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe Options de Géométrie, etc.

Dans ce paragraphe, il y a un seul paramètre en relation avec les calculs de transport réactif :

- Nombre de processeurs à utiliser.

Nombre de processeurs à utiliser [0 = Tous, -1 = Tous sauf 1]

Uniquement pour les calculs sur les systèmes multi-processeurs ou multi-cœurs.
 Dans cette version seuls les calculs géochimiques avec PHREEQC sont parallélisés.

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => Tous les processeurs ou cœurs de calcul seront utilisés.

- n => « n » processeurs seront utilisés.
 S'il y a moins de « n » processeurs => tous les processeurs seront utilisés
- -1 => Tous les processeurs sauf 1 processeur.
 (Par exemple si on souhaite conserver de la puissance pour d'autres tâches)
- -k => Tous les processeurs sauf « k » processeurs.

Remarque : Si on indique un nombre de processeur ou de cœurs de calcul supérieur au nombre existants, ça ne pose pas de problème.

7.2.4. Paramètres du paragraphe : Couplage et transport

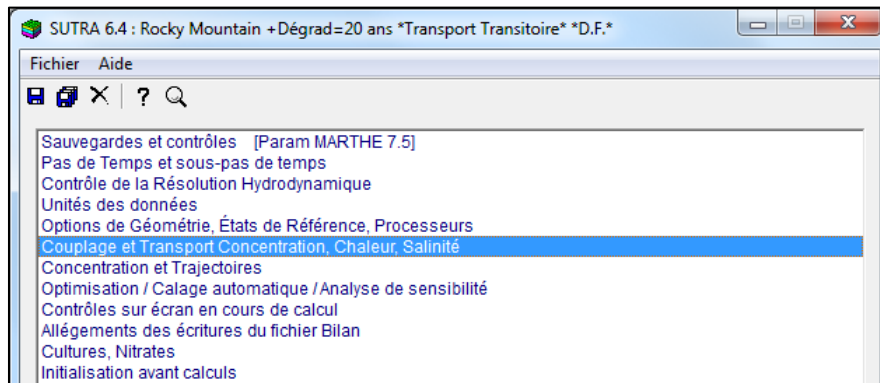


Figure 8 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe « Couplage et transport ».

On décrit ici uniquement les paramètres généralement en rapport avec le transfert réactif

```

*** Couplage et Transport : Concentration, Chaleur, Salinité ***
  0 = Nombre maximal d'itérations *Transport* Salinité/Chaleur/Concentration
    [Déf=20]
  TVD = Méthode de Transport [0=Diff_Finies ; 1=Random_Walk ; 2=MOC ; 3=TVD]
  1e-9 = Diffusion moléculaire (m2/s) [* = Spatialisée]
  10 = Dispersivité Longitudinale (m) [* = Spatialisée]
  2 = Dispersivité Transversale (m) [* = Spatialisée]
  0 = Rapport Dispersivité Transversale Verticale / Dispersiv. Transv. Horizontale
  
```

Nombre maximal d'itérations pour le transport

C'est le nombre maximal d'itérations utilisé pour les calculs de transport de chaque composant.

Méthode de résolution des calculs de transport

- « DF » ou « 0 » = Transport par la méthode des différences finies DF.
 - « MOC » ou « 2 » = Transport par la méthode des caractéristiques MOC.
 - « TVD » ou « 3 » = Transport par la méthode TVD (à limiteur de flux).
- La méthode la plus précise est la méthode TVD, (ou bien la méthode des caractéristiques MOC).
 - La méthode la plus rapide est la méthode DF, qui a cependant l'inconvénient, si la dispersion réelle est faible, d'introduire de la dispersion numérique.

Restrictions :

- La méthode TVD n'est pas opérationnelle avec les maillages gigognes.
- La méthode MOC (Méthodes des caractéristiques) n'est pas toujours applicable pour un calcul de transfert réactif.

Diffusion moléculaire

C'est le coefficient de diffusion uniforme D_0 , utilisé dans le calcul de la dispersion mécanique. S'il s'agit réellement de diffusion moléculaire, D_0 est de l'ordre de 10^{-9} m²/s pour une solution saline.

Ce coefficient est exprimé en m²/s.

Cette valeur du coefficient de diffusion moléculaire est utilisée lors du transport de tous les composants chimiques.

Dispersivité longitudinale

C'est le coefficient, généralement noté α_L , qui permet de calculer la dispersion mécanique D_L (appelée aussi « dispersion cinématique ») :

$$D_L = D_o + \alpha_L \cdot u \quad (\text{dans la direction de la vitesse}).$$

Avec :

u = vitesse réelle (ou « vitesse de filtration » ou encore « vitesse de pore »).

La dispersivité longitudinale est donnée en mètres, indépendamment de l'unité utilisateur de coordonnées des mailles.

Cette valeur de la dispersivité longitudinale est utilisée lors du transport de tous les composants chimiques.

Dispersivité transversale

C'est le coefficient, noté α_T , qui permet de calculer la dispersion mécanique D_T , dans la direction perpendiculaire à la vitesse.

La dispersivité transversale est également donnée en mètres (elle n'est pas utilisée dans le cas d'un écoulement en 1D).

Cette valeur de la dispersivité transversale est utilisée lors du transport de tous les composants chimiques.

Rapport : Dispersivité Transversale Verticale / Dispersivité Transversale Horizontale.

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => 1 => Pas de diminution de la dispersivité transversale verticale.

Dans les milieux naturels, la dispersivité transversale Verticale est souvent nettement inférieure à la dispersivité transversale Horizontale.

Ce paramètre est le rapport R :

$$R = \frac{\text{Dispersivité Transversale Verticale}}{\text{Dispersivité Transversale Horizontale}}$$

Ce rapport R a souvent une valeur de l'ordre de 0.1.

On a donc : Dispersivité Transversale Verticale = $R \cdot$ Dispersivité Transversale Horizontale

Remarque : Ce paramètre est utilisé uniquement en 3D ou multicouche. En particulier il n'est pas utilisé en coupe verticale, puisqu'il n'y a pas de dispersivité transversale horizontale.

7.2.5. Paramètres du paragraphe : Concentration et trajectoires

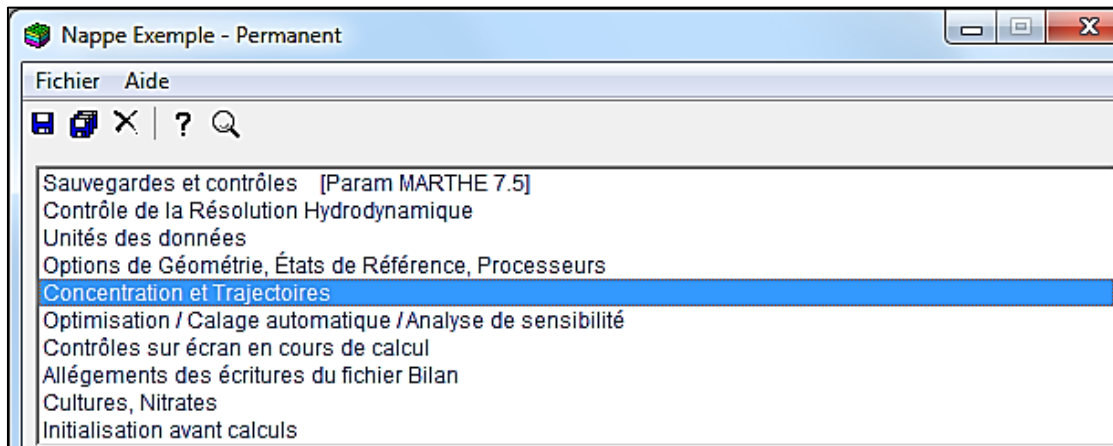


Figure 9 – Fichier des paramètres généraux : Paragraphe « concentration et trajectoires ».

On décrit ici uniquement les 3 paramètres généralement en rapport avec le transfert réactif

```

*** Concentration et Trajectoires ***
    1 = Calcul de la Concentration
1e-12 = Variation moyenne de concentration entre 2 itérations pour convergence
Transit = Régime du Transport de concentration [0=Transitoire ; 1=Permanent]
  
```

Calcul de concentration

On précise ici si on désire faire un calcul de concentration :

- 0 = Pas de calcul de concentration
- 1 = Calcul de concentration

Si on fait un calcul de transfert réactif : il faut obligatoirement faire un calcul de concentration, c'est-à-dire un calcul de transport de masse. Donc il faut fixer l'option à 1. (En fait c'est l'option par défaut si on a choisi de prendre en compte la géochimie).

Variation moyenne de concentration entre 2 itérations pour convergence

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => 10^{-8} .

C'est le critère de convergence pour les calculs de concentration par méthode itérative (TVD, DF ou MOC). Quand la variation moyenne de concentration (en valeur absolue) entre deux itérations successives est inférieure à ce seuil, la convergence est jugée acceptable et le calcul de transport se termine, même si le nombre maximal d'itérations n'est pas atteint. Cette variation moyenne est exprimée en unité de concentration.

Lors des calculs de transfert réactif : c'est ce critère de convergence qui est utilisé pour le transport de tous les composants chimiques.

Il faut donc donner une valeur très faible. Un ordre de grandeur est d'environ 10^{-5} fois la concentration moyenne du champ étudié pour le composant ayant la concentration la plus faible. La valeur par défaut (10^{-8} mole/Litre) est généralement beaucoup trop élevée pour les calculs de transfert réactif.

Si on veut une très grande précision dans le calcul du transport, on peut donner un critère de convergence négatif, par exemple -1. Le calcul de transport se terminera alors uniquement quand le nombre maximal d'itérations aura été effectué.

Régime de transport de la concentration : transitoire ou permanent

Pour les calculs de transfert réactif : le calcul de transport doit être réalisé en régime transitoire (c'est le cas général). C'est d'ailleurs la valeur par défaut.

- « Transit » ou « 0 » = Régime transitoire pour le transport de masse

7.2.6. Paramètres du paragraphe : Température , effets Thermiques

On décrit ici uniquement les paramètres généralement en rapport avec le transfert réactif

```
*** Température , effets Thermiques ***
0 = Prise en compte des effets de la Température
0 = Calcul du champ de Température (Transfert thermique) [0=Non ; 1=Oui]
25 = Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradation] [Déf=0 => 20°C]
```

Prise en compte des effets de la Température

On précise ici si on désire prendre en compte les effets de la température :

- 0 = Pas de prise en compte des effets de la température
- 1 = Prise en compte des effets de la température

Si le champ de température est uniforme, et ne varie pas : il n'est pas nécessaire de choisir l'option de « prise en compte de la température » : il suffira de définir la « [température de référence](#) » (plus bas dans ce même paragraphe).

Si on choisit l'option de « prise en compte de la température » : il faudra obligatoirement définir le champ de « Température », puisque par défaut le champ de température a une valeur uniforme égale à 0 °C.

Calcul du champ de Température (Transfert thermique)

On précise ici si on désire calculer le champ de la température :

- 0 = Pas de calcul du champ de la température
- 1 = Calcul du champ de la température

On choisira cette option uniquement si on désire calculer le champ de la température en fonction des termes sources (températures d'injection des solutions, températures imposées).

Si on choisit cette option, il faudra définir un champ de « Température (initiale) » et un champ de « Température extérieure » dans toutes les mailles dans lesquelles peut rentrer un flux de liquide au cours de la simulation. Il faudra également définir la « Température de la recharge » s'il y a un flux positif de pluie, d'infiltration ou de recharge.

Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradation]

Cette température, en °C, est celle qui est utilisée pour les réactions géochimiques, uniquement si on n'a choisi ni l'option « Prise en compte de la température », ni l'option « Calcul du champ de Température ».

Valeur par défaut : « rien » ou 0 => 20 °C

7.2.7. Paramètres du paragraphe : Réseau hydrographique : Rivières, Drains, Lacs

Dans cette version :

- Réseaux de rivières et les réseaux de drains :
 - ⇒ Le transfert thermique est réalisé.
 - ⇒ Le transport de masse du composant n°1 est réalisé.
- Réseaux de lacs :
 - ⇒ Ni le transport de masse, ni le transfert de chaleur n'est réalisé.

7.2.8. Contrôles sur écran en cours de calcul

Intervalle (en secondes) entre les affichages à l'écran des calculs géochimiques

Ce paramètre ne s'applique pas au moteur géochimique PHREEQC-RM.

7.2.9. Allègement des écritures sur le fichier « bilandeb.txt »

Suppression totale : aucune écriture

Valeur par défaut : 0 => Conserve le fichier bilan « bilandeb.txt »
1 => Supprime totalement le fichier « bilandeb.txt »

Lors des calculs de transport réactif, avec souvent de très nombreux pas de temps, il peut être utile de supprimer totalement le fichier « bilandeb.txt »

Suppression de l'écriture des « warnings » de résolution géochimique

Valeur par défaut : 0 => Écrit les éventuels « warnings »
1 => Supprime l'écriture des éventuels « warnings ».

Avec le moteur géochimique PHREEQC-RM : cette option peut exceptionnellement être utile, si des « warnings » sans conséquence sont générés à chaque pas de temps. Lors du premier calcul d'initialisation, ou lors du démarrage d'un nouveau projet : il est vivement conseillé de laisser l'écriture des « warnings ».

7.3. Paragraphe d'« Initialisation avant calculs »

Le paragraphe d'« Initialisation avant calculs » permet de définir des modifications ponctuelles aux champs de données qui ont été lues dans les fichiers.

Par exemple on peut ici définir les valeurs de débits des quelques pompes.

Il est également possible d'y définir des champs de données par bloc de mailles, par zone par couche ou même par grille. Ceci est pratique lors de la calibration des paramètres d'un modèle.

Par exemple pour essayer d'améliorer la calibration, si on a défini des zones de perméabilité, on peut modifier les valeurs de perméabilité affectées à ces zones, sans modifier les fichiers de référence.

Il est même possible de définir ici les valeurs de champs uniformes dans des couches ou des zones, sans qu'il soit nécessaire de créer ces fichiers.

Ce paragraphe, qui fait partie du fichier des « Paramètres Généraux » est lu par le module de « gestion des données non maillées » et par le moteur de calcul MARTHE.

En revanche, il n'est pas lu par le préprocesseur WinMarthe de visualisation des champs maillés. Les champs modifiés ou définis dans ce paragraphes ne peuvent donc pas être visualisés graphiquement (sauf si on sélectionne l'option de sauvegarder les champs du modèle dans l'état de fin de calcul).

Les initialisations ou modifications introduites dans ce paragraphe d'« Initialisation avant calculs » sont identiques aux « modifications » qui peuvent être définies à n'importe quel pas de temps de modèle du « fichier des pas de temps », et en particulier au pas de temps n°0.

Il est important de se souvenir que dans MARTHE les données sont toujours définies « du plus général au plus particulier ». La séquence des affectations de valeurs dans les champs est la suivante :

1. Lecture des fichiers de champs de données de toutes les mailles.
2. Lecture de ce paragraphe d'« Initialisation avant calcul ».
3. Vérifications préliminaires et édition de données sur listing.
4. Lecture du pas de temps n°0 avec éventuellement modifications avant calcul.
5. Calculs avec modifications ponctuelles au cours des pas de temps.

Il est quasiment identique d'introduire des modifications :

- Dans ce paragraphe d'« Initialisation avant calcul » du fichier des « Paramètres Généraux »
- Au pas de temps n°0, donc avant le début des calculs.

La différence étant les vérifications préliminaires, qui peuvent générer des messages d'alerte (« warnings ») si des données importantes sont définies tardivement, au pas de temps n°0.

On retiendra que :

- Dans le paragraphe d'Initialisation avant calcul : il est plus approprié de définir des paramètres physiques :
Des valeurs de porosité par exemple, des limites à charge hydraulique imposée.
- Au pas de temps n°0 (donc avant début des calculs) il est plus approprié de définir des données qui ne sont pas structurelles :
 - Des éventuels débits de pompages qui vont commencer au premier pas de temps.
 - Des flux de recharge.

8. Mise en œuvre d'un calcul de transport réactif

Pour réaliser un calcul de transport réactif il faut commencer par :

- Définir un maillage
- Définir des paramètres d'hydrodynamique : Perméabilité, coefficients d'emménagement, conditions aux limites, conditions initiales.
- Définir des paramètres de transport : Porosité, diffusion moléculaire, dispersivités, conditions aux limites, conditions initiales.

On suppose ici que l'utilisateur est familier avec les calculs d'hydrodynamique et les calculs de transport, dans les nappes libres, captives ou bien en Zone Non Saturée. Dans le cas contraire l'utilisateur est renvoyé aux manuels spécifiques d'hydrodynamique, et de transport avec MARTHE et au didacticiel de MARTHE (voir les références bibliographiques).

Une fois le modèle de transport réalisé, et vérifié pour un transport de « traceur » non réactif, on passe à la prise en compte de la géochimie.

Pour faire un calcul de transport réactif couplé on doit réaliser 2 étapes successives :

- L'étape d'initialisation préliminaire.
- Puis l'étape de calcul.

8.1. Étape d'initialisation

Pour cette étape il n'est pas nécessaire d'avoir un « fichier des pas de temps », ni d'avoir un fichier de « mailles à historiques », puisque les numéros des composants et des minéraux ne sont pas encore connus.

L'étape d'initialisation détermine automatiquement, à partir du « fichier PHREEQC » :

- Le nombre de « composants » qui doivent être transportés par le module de transport, c'est-à-dire le nombre d'espèces chimiques totales en phase aqueuse.
Parmi ces composants il y a en particulier les 4 composants suivants :
 - H₂O
 - H
 - O
 - Le déséquilibre de charge électrique, de nom « Charge ».
- Le nom de tous les composants
- Le nombre « minéraux » à l'équilibre, déclarés dans les blocs « Equilibrium_Phases », et leurs noms.
- Le nombre de « minéraux » cinétiquement contrôlés, déclarés dans les blocs « Kinetics », et leurs noms.
- Le nombre total de variables chimiques restituées par les paragraphes « Selected_Output » et « User_Punch », et le nom de ces variables.
Dans MARTHE, ces variables chimiques restituées sont appelées « Espèces ou Infos ».

Dans la terminologie de MARTHE : le « nombre de minéraux », c'est-à-dire le nombre d'« Éléments chimiques en phase solide », est la somme :

- Du nombre des éléments déclarés dans les blocs « Kinetics ».
- Et du nombre des éléments déclarés dans les blocs « Equilibrium_Phases ».

Leurs noms sont, dans l'ordre : Ceux des blocs des « Kinetics », puis ceux des blocs « Equilibrium_Phases ».

On obtient les 2 fichiers suivants :

- « nomchim.txt » : qui contient les numéros et noms des composants, minéraux et « Espèces ou Infos »
- « List_Chemical.txt » : qui contient les numéros et noms des « Espèces ou Infos ».

Des exemples de fichiers : « nomchim.txt » et « List_Chemical.txt » sont présentés Figure 10 et Figure 11.

Noms des Éléments Chimiques (fichier projet : Mon_Projet.rma)	
Éléments dissouts : 5	
1	: H2O
2	: H
3	: O
4	: Charge
5	: Si
Phases minérales : 1	
1	: Quartz
Espèces et Infos : 5	
1	: pH
2	: pe
3	: pct_err
4	: k_Quartz
5	: dk_Quartz

Figure 10 – Exemple de fichier « nomchim.txt » généré lors de l'initialisation.

Noms des 5 Variables chimiques restituées (fichier projet : Mon_Projet.rma)	
1	: pH
2	: pe
3	: pct_err
4	: k_Quartz
5	: dk_Quartz

Figure 11 – Exemple de fichier « List_Chemical.txt » généré lors de l'initialisation.

Ces numéros et noms de composants, minéraux et « Espèces ou Infos » sont utiles à l'utilisateur :

- Pour définir les numéros des composants, minéraux ou « Espèces ou Infos » dont il souhaite sauvegarder les [historiques de concentration](#), dans certaines mailles du domaine.
Pour la création du fichier des « mailles à historique », d'extension de fichier [.histo].
- Pour définir les numéros des composants, minéraux ou « Espèces ou Infos » dont il souhaite [sauvegarder le champ de concentration](#), à certains pas de temps.

Lors de l'initialisation on obtient également, dans le fichier listing « marthe.txt », la masse molaire de chaque composant, c'est-à-dire la masse (en grammes) d'une mole. (Pour le déséquilibre de charge, la valeur est fixée à 1).

Pour une utilisation avancée : On peut utiliser le fichier « List_Chemical.txt », après l'avoir renommé, pour supprimer des « Espèces ou Infos » qu'on ne souhaite pas récupérer et ainsi libérer de la mémoire. Il est ainsi possible de supprimer des « Espèces ou Infos » qui apparaissent automatiquement comme la variation de concentration des minéraux (« d_Quartz » ou « dk_Quartz » par exemple).

Pour supprimer des « Espèces ou Infos » sans modifier le paragraphe « Selected_Output », on peut utiliser le fichier « List_Chemical.txt », après l'avoir renommé. Il suffit de remplacer dans ce fichier les numéros à supprimer par « 0 ».

Par exemple, si on souhaite supprimer les éléments « pe » et « dk_Quartz » :

- On renomme le fichier « List_Chemical.txt » de la Figure 11, par exemple en « Select_Espece.dat ».
- Dans ce fichier on donne le numéro « 0 » aux éléments « pe » et « dk_Quartz » (Figure 12).
- Dans le fichier projet, on donne alors ce nom « Select_Espece.dat » comme fichier « [Noms des Éléments et Espèces géochimiques](#) ».
- On relance le calcul d'initialisation pour obtenir un fichier « nomchim.txt » actualisé, car les numéros d'« Espèces ou Infos » ont été décalés.

Variables chimiques restituées (fichier projet : Mon_Projet.rma)	
1	: pH
0	: pe
3	: pct_err
4	: k_Quartz
0	: dk_Quartz

Figure 12 – Fichier « Noms des Éléments et Espèces géochimiques ». Les éléments « pe » et « dk_Quartz » ne seront pas récupérés.

L'étape d'initialisation calcule également la concentration de tous les composants pour :

- Toutes les « Solutions chimiques initiales » dont le numéro est associé à des mailles de MARTHE. (Par l'intermédiaire du fichier « [Numéro de zone d'initialisation de géochimie](#) »).
⇒ Sauvegarde dans le fichier de nom : « Initial_conc_zon.prn ».
- Les « Solutions chimiques initiales » dont le numéro apparaît dans l'éventuel fichier « Liste de numéros de solutions chimiques ». L'intérêt de cette liste « numéros de solutions chimiques » est de sauvegarder les concentrations de solutions dont le numéro n'est pas associé à des mailles de MARTHE.
⇒ Sauvegarde dans le fichier de nom : « List_Initial_Conc.prn ».

Les deux fichiers « Initial_conc_zon.prn » et « List_Initial_Conc.prn » sont chacun sous forme d'un tableau :

Chaque tableau a autant de colonnes que de solutions chimiques. Chaque colonne contient les concentrations de chacun des « composants » d'une solution chimique.

Si on désire conserver et utiliser ces fichiers « Initial_conc_zon.prn » et « List_Initial_Conc.prn », il faudra les renommer auparavant. En effet leur nom est fixe et ces fichiers seraient « écrasés » à chaque nouveau calcul.

Si on le souhaite, on pourra ultérieurement utiliser le fichier « List_Initial_Conc.prn » et/ou le fichier « Initial_conc_zon.prn », après les avoir renommé :

- Comme « Concentration extérieure » de solutions injectées ou entrant par les limites (condition à la limite) dans des mailles ou dans des zones de MARTHE,
- Ou bien pour modifier, initialement ou bien à certains pas de temps, les concentrations des composants dans certaines mailles ou zones de MARTHE, ou bien des « Concentrations extérieures » de solutions injectées ou pouvant entrer par les limites.

8.2. Étape de calcul

L'étape d'initialisation a permis d'obtenir :

- Un fichier « nomchim.txt » : Il contient les numéros et noms des composants, minéraux et « Espèces ou Infos ».
- Un fichier « Initial_conc_zon.prn » : Il contient la composition initiale des « Solutions chimiques initiales » dont le numéro est associé à des mailles de MARTHE.
- Éventuellement un fichier « List_Initial_Conc.prn » : Il contient la composition initiale des « Solutions chimiques initiales », dont le numéro apparaît dans l'éventuel fichier « Liste de numéros de solutions chimiques » d'extension de fichier [.li_solu].
Ce fichier « List_Initial_Conc.prn » pourra être utilisé comme condition à la limite, comme « concentration extérieure » en début de calcul, ou bien à un pas de temps donné, ou bien comme « concentration dans la recharge ». Il pourra également être utilisé pour vérifier les valeurs des concentrations initiales.

Le fichier « nomchim.txt » permet de connaître les numéros et noms des composants, minéraux et « Espèces ou Infos ». Ces numéros sont nécessaires :

- Pour définir les numéros des composants, minéraux ou « Espèces ou Infos » dont il souhaite sauvegarder les historiques de concentration, dans certaines mailles du domaine.
Pour la création du fichier des « mailles à historique », d'extension de fichier [.histo].
- Pour définir les numéros des composants, minéraux ou « Espèces ou Infos » dont il souhaite sauvegarder le champ de concentration, à certains pas de temps.

Remarque : À part dans un domaine complètement isolé, ce qui est exceptionnel, il y a quasiment toujours des échanges de débits de fluide avec l'extérieur :

- Par pompage ou injection dans des mailles du domaine.
- Par flux entrant ou sortant par des limites à charge hydraulique imposée. Sur une même limite, le flux peut parfois être entrant à certains pas de temps et sortant à d'autres pas de temps.

Il est donc indispensable de définir les « concentrations extérieures » (« CONCEN_EXT » de la solution entrante :

- Dans toutes les mailles dans lesquelles on injecte un débit.
- Dans toutes les mailles à charge hydraulique imposée, par lesquelles un débit peut potentiellement rentrer depuis l'extérieur.

Si on omet de définir une « concentration extérieure », par défaut le fluide rentre avec les concentrations de tous ses composants égales à 0. En particulier la concentration du composant « H2O » sera égale à 0. On obtiendra alors une simulation totalement erronée.

Il faut obligatoirement définir des « Concentrations dans la Recharge » « CONCEN_RECH » dans toutes les mailles dans lesquelles un flux de recharge, ou d'infiltration par les pluies, est introduit.

Au début du calcul, ou bien à n'importe quel pas de temps, dans le fichier des « Pas de temps », d'extension de fichier [.pastp] il est possible :

- D'introduire des modifications : de Concentration de composants, de Concentration de minéraux, de Concentration extérieure, de Concentration dans la recharge.
- D'introduire ou de modifier des termes sources : Flux massique, Masse de composant.
- De demander des sauvegardes de champs : de Concentrations de composants, de Concentrations de minéraux, ou d'« Espèces ou Infos ».

On pourra également récupérer des historiques de concentrations, de variations de concentration, ou de valeurs d'« Espèces ou Infos » dans des mailles particulières.

8.3. Modifications de concentrations ou introduction de termes sources

Comme pour tous les champs maillés de MARTHE, des données géochimiques d'un champ maillé peuvent être définies ou modifiées, en partie ou en totalité, à n'importe quel pas de temps.

En particulier ces modifications peuvent apparaître au pas de temps numéro zéro, c'est-à-dire avant le début des calculs.

Les données peuvent être modifiées :

- Par grille,
- Par couche : on affecte une valeur uniforme dans une couche donnée,
- Par « zone géométrique » : on affecte une valeur uniforme dans une zone donnée,
- Par maille : on affecte une valeur uniforme dans une maille, ou dans un groupe de mailles (un « bloc de mailles ») donné,

Un « bloc de maille » est un ensemble de mailles adjacentes, dans un « parallépipède » défini par un intervalle de lignes, un intervalle de colonnes et un intervalle de couches. Par exemple : colonnes 7:9, lignes 12:15, couches 3:7 ou bien : colonnes 7:9, lignes *, couche 2.

Le numéro de lignes « 12:15 » signifie « de la ligne n°12 à la ligne n°15 ».

Le numéro de ligne « * » signifie « toutes les lignes ».

Les lignes sont numérotées de haut en bas, comme dans un livre.

Les champs qui peuvent être définis ou modifiés sont les suivants :

- Concentrations de composants : Code de champ « CONCENTR » :
Les seules les concentrations qui peuvent être modifiées sont :
 - Des concentrations de « composants » (ou « totaux »). Elles doivent être exprimées en : mol/L.
 - Des concentrations de « minéraux » (« Equilibrium_Phases » ou « Kinetics »). Elles doivent être exprimées en : mol/L de terrain.

- « Concentrations extérieures » (de composants) : Code de champ « CONCEN_EXT » :
Une « concentration extérieure » est la concentration (d'un ou de tous les composants) :
 - D'une solution injectée, par un débit d'injection positif.
 - D'une solution qui peut potentiellement rentrer, à certains pas de temps, par une limite à charge hydraulique imposée.
 Il est indispensable de définir les « concentrations extérieures » de la solution entrante dans toutes les mailles dans lesquelles un débit peut potentiellement rentrer.
Ces concentrations extérieures doivent être exprimées en : mol/L.

- « Concentration dans la recharge » : Code de champ « CONCEN_RECH » :
C'est la concentration de l'infiltration (ou de la recharge) dans les zones où elle est positive. Cette concentration s'applique uniquement à l'infiltration. Elle ne s'applique *pas* à l'excès d'irrigation.
La « Concentration dans la recharge » peut être définie uniquement par zone d'infiltration. Elle ne peut *pas* être définie par maille.
Ces concentrations dans la recharge doivent être exprimées en : mol/L.

- Flux massique de composant : Code de champ « QMASS_CONC » :
Ce flux massique, qui peut éventuellement être négatif s'il est prélevé, est exprimé en : mol par unité de temps.

- Masse de composant (Dirac) : Code de champ « MASS_CONCEN » :
C'est une quantité de composant, positive si elle est introduite instantanément, ou éventuellement négative si elle est retirée instantanément. Elle est exprimée en : moles.

Il n'est pas possible de définir ou de modifier des champs de :

- Valeurs d'« Espèces ou Infos » : Puisque ce sont des champs de résultats, et non *pas* des champs d'entrée.

Les définitions ou modifications sont introduites par WinMarthe avec le « préprocesseur de données non maillées » qui gère automatiquement les formats.

Quand on se réfère aux champs géochimiques décrits ci-dessus :

- Concentration, Concentration extérieure, Concentration dans la recharge.
- Flux massique.
- Masse de composant.

Il faut en plus définir le numéro du composant auquel s'applique la modification, ou bien le numéro « * », si la modification s'applique à tous les composants.

Selon le cas :

- Si la modification s'applique à 1 composant uniquement, défini par son numéro : on définit classiquement : la valeur unique qui est affectée à la couche, zone, ou maille. C'est un cas exceptionnel, puisque la modification d'uniquement un composant, ou de quelques composants, peut aboutir à une « solution chimique » déséquilibrée.
- Si la modification s'applique à tous les composants (numéro « * ») : on définit un fichier qui contient les concentrations de tous les composants de la solution uniforme qui est affectée à la couche, zone, ou maille. C'est le cas le plus général.

Dix exemples sont présentés sur les Figure 13 à Figure 22 :

- Dans les « Zones Géométriques » n°12 à 15 :
 - ⇒ Affectation de la concentration $1.124 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour le composant (« TOT ») n°4
 - `/CONCENTR/ZONE_GEO/TOT= 4; z= 12:15 v= 1.124e-4;N:`
- Dans la maille : colonne n°1, pour toutes les lignes, pour toutes les couches :
 - ⇒ Affectation de la concentration $2.342 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour le composant (« TOT ») n°2
 - `/CONCENTR/MAILLE/TOT= 2; c= 1L= *P= *v= 2.342e-4;N:`
- Dans la maille : colonne n°10, ligne n°15, pour toutes les couches :
 - ⇒ Affectation de la concentration 1.5 mol/L de terrain pour le minéral (« MIN ») n°4
 - `/CONCENTR/MAILLE/MIN= 4; c= 10L= 15P= *v= 1.5;N:`
- Dans la maille : colonne n°40, pour toutes les lignes, pour toutes les couches :
 - ⇒ Affectation aux concentrations de tous les composants « * » des valeurs de la colonne n°1 du fichier « List_Conc_Didactic.prn » (valeurs en mol/L) :
 - `/CONCENTR/MAILLE/TOT= *; c= 40L= *P= *v= 0;N:List_Conc_Didactic.prn`
 - Un exemple d'un tel fichier « List_Conc_Didactic.prn » est donné dans la Figure 31.
- Dans les zones n°5 à n°9 :
 - ⇒ Affectation aux concentrations extérieures (« CONCEN_EXT ») de tous les composants « * » des valeurs de la colonne n°2 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en mol/L :
 - `/CONCEN_EXT/ZONE_GEO/TOT= *; z= 5:9 v= 0;N:List_Conc_Didactic.prn; Col=2`
- Dans les couches n°2 à n°13 :
 - ⇒ Affectation aux concentrations extérieures de tous les composants « * » des valeurs du fichier « =9999 », c'est-à-dire de la valeur 9999 à chacun des composants. (Mettre une valeur 9999 à la concentration extérieure => Impose la concentration) :
 - `/CONCEN_EXT/COUCHE/TOT= *; c= 2:13 v= 0;N:=9999`

- Dans les couches n°2 à n°13 :
 - ⇒ Affectation à la concentration extérieure du composant n°1 de la valeur 9999. (Si on affecte une valeur égale à 9999 à la concentration extérieure d'un composant => cela fixera la concentration de tous les composants) :

```
/CONCEN_EXT/COUCHE/TOT= 1; C= 2:13 V= 9999;N:
```

- Dans les mailles : des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7 :
 - ⇒ Affectation d'un flux massique « QMASS_CONC ». de $1.325 \cdot 10^{-5}$ mol/unité de temps pour le composant n°3 :

```
/QMASS_CONC/MAILLE/TOT= 3; C= 21:22 L= 31:32 P= 7V= 1.325e-5;N:
```

- Dans les mailles : des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7 :
 - ⇒ Affectation pour tous les composants « * » des Dirac de masse « MASS_CONCEN » des valeurs de la colonne n°3 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en moles :

```
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= *; C= 21:22 L= 31:32 P= 7V= 0;
N:List_Conc_Didactic.prn; Col=3
```

- Dans tous le domaine :
 - ⇒ Affectation aux concentrations du composants n°7 des valeurs de la « Grille Marthe » de nom « Champ_Conc_Didactic.prn »:

```
/CONCENTR/GRILLE/TOT= 7; N:Champ_Conc_Didactic.prn
```

- Dans les « Zones de Sol » n°4 à n°9 :
 - ⇒ Affectation aux concentrations de la recharge (« CONCEN_RECH ») de tous les composants « * » des valeurs de la colonne n°4 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en mol/L :

```
/CONCEN_RECH/ZONE_SOL/TOT= *; z= 4:9 V= 0;N:List_Conc_Didactic.prn; Col=4
```

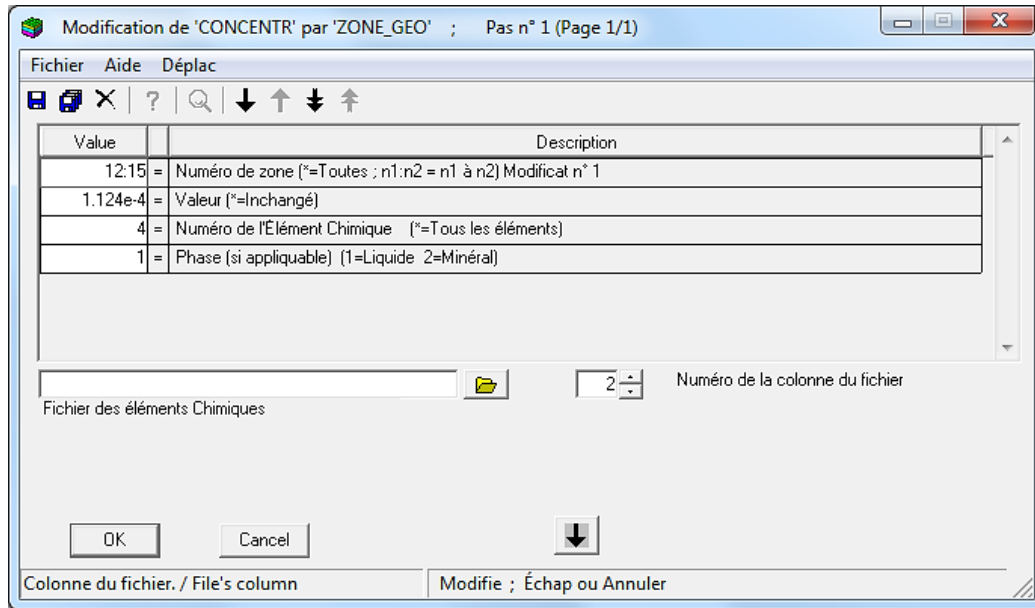


Figure 13 – Pour les mailles situées dans les « Zones Géométriques » n°12 à 15 :Affectation de la concentration $1.124 \cdot 10^{-4}$ mol/L au composant n°4.

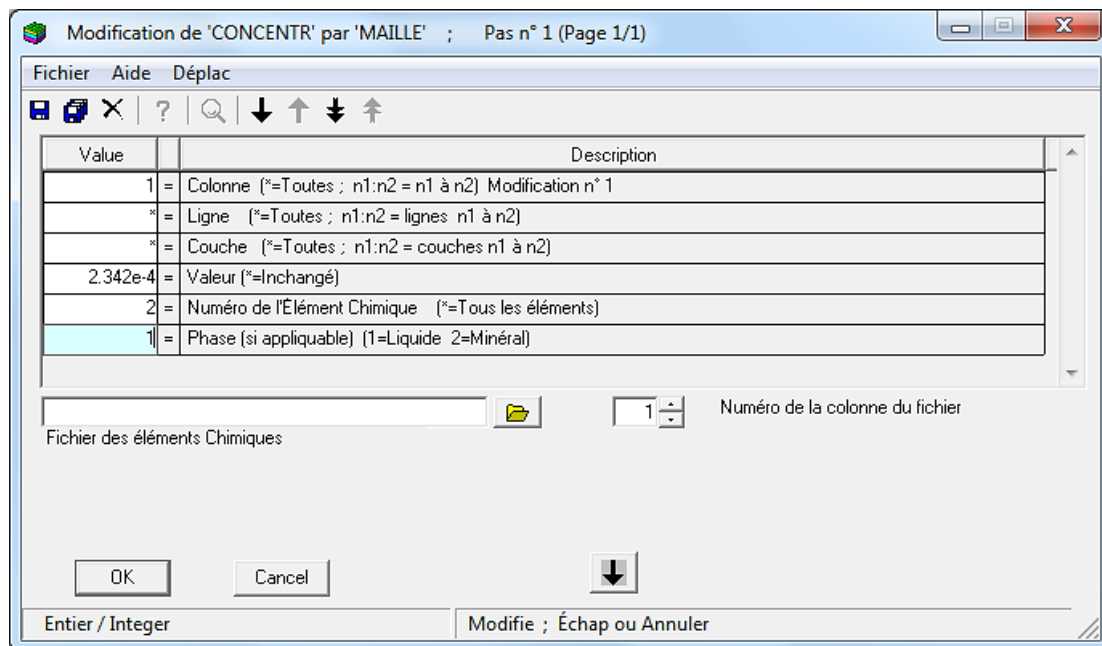


Figure 14 – Pour les mailles de toutes les lignes, de toutes les couches de la colonne n°1 :Affectation de la concentration $2.342 \cdot 10^{-4}$ mol/L au composant (« total ») n°2.

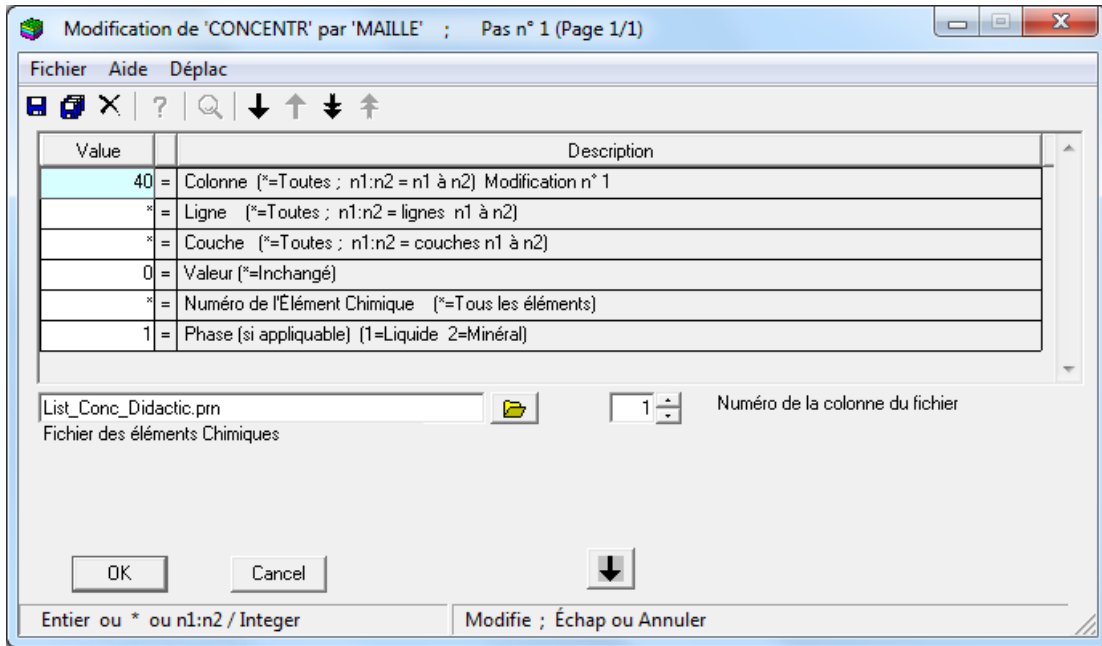


Figure 15 – Pour les mailles de toutes les lignes, de toutes les couches de la colonne n°40 : Affectation aux concentrations de tous les composants, des valeurs de la colonne n°1 du fichier de nom « List_Conc_Didactic.prn ».

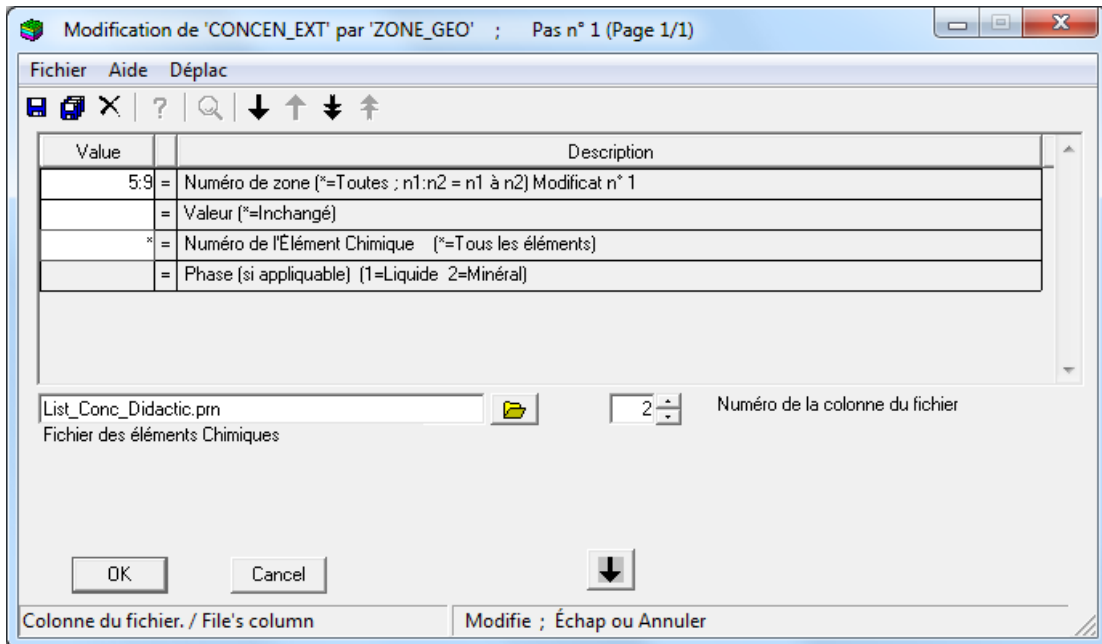


Figure 16 – Dans les zones n°5 à n°9 : Affectation aux concentrations extérieures de tous les composants, des valeurs de la colonne n°2 du fichier de nom « List_Conc_Didactic.prn ».

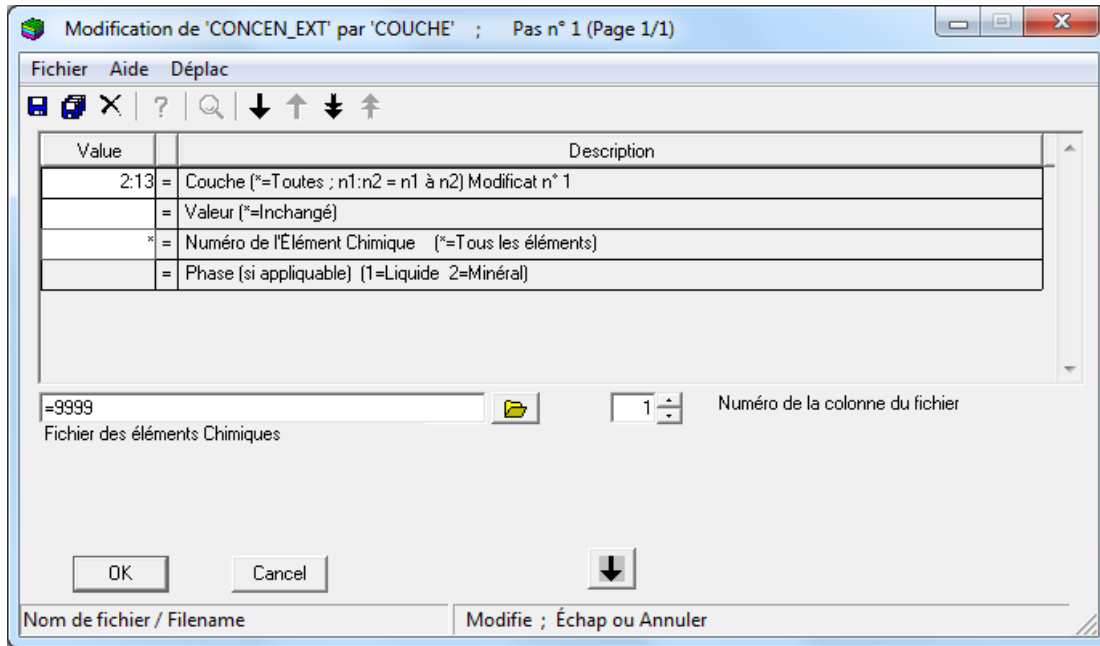


Figure 17 – Dans les couches n°2 à n°13 : Affectation aux concentrations extérieures de tous les composants, des valeurs du fichier « =9999 », c'est-à-dire de la valeur 9999 à chacun des composants.

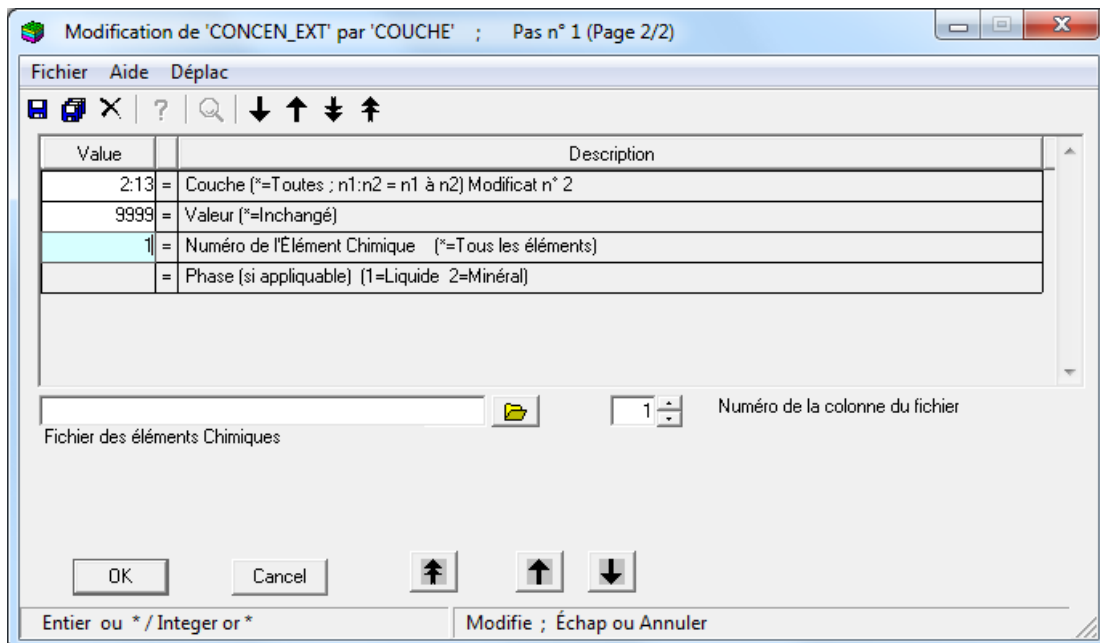


Figure 18 – Dans les couches n°2 à n°13 : Affectation de la valeur 9999 à la concentration extérieure du composant n°1. Comme on affecte une concentration extérieure égale à 9999 à au moins un composant => Cela imposera la concentration de tous les composants.

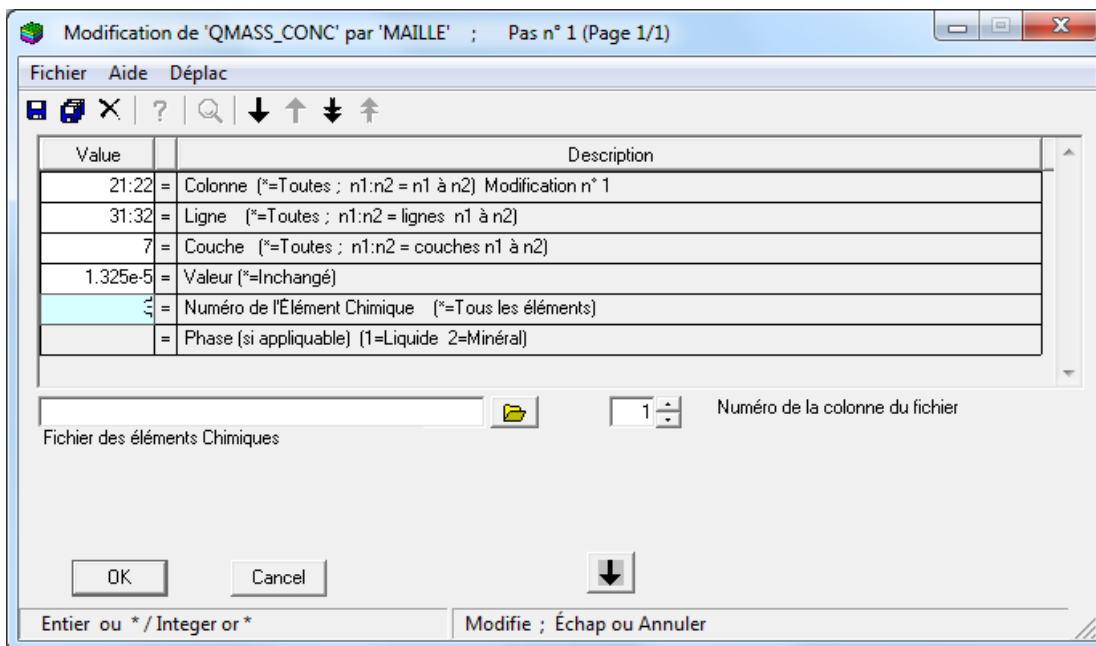


Figure 19 – Pour les mailles des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7 : Affectation du flux massique $1.325 \cdot 10^{-5}$ mol/unité de temps au composant n°3.

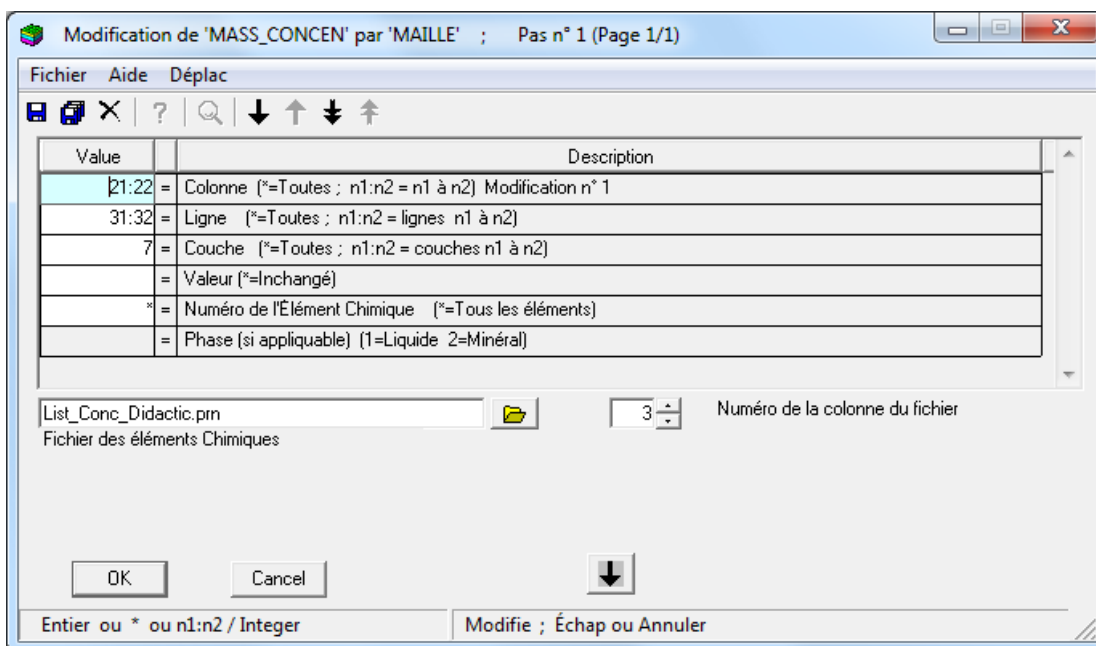


Figure 20 – Pour les mailles des colonnes n°21 à 22, lignes n°31 à 32, couche n°7, pour tous les composants : Affectation de Diracs de masse dont les valeurs sont dans la colonne n°3 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en moles.

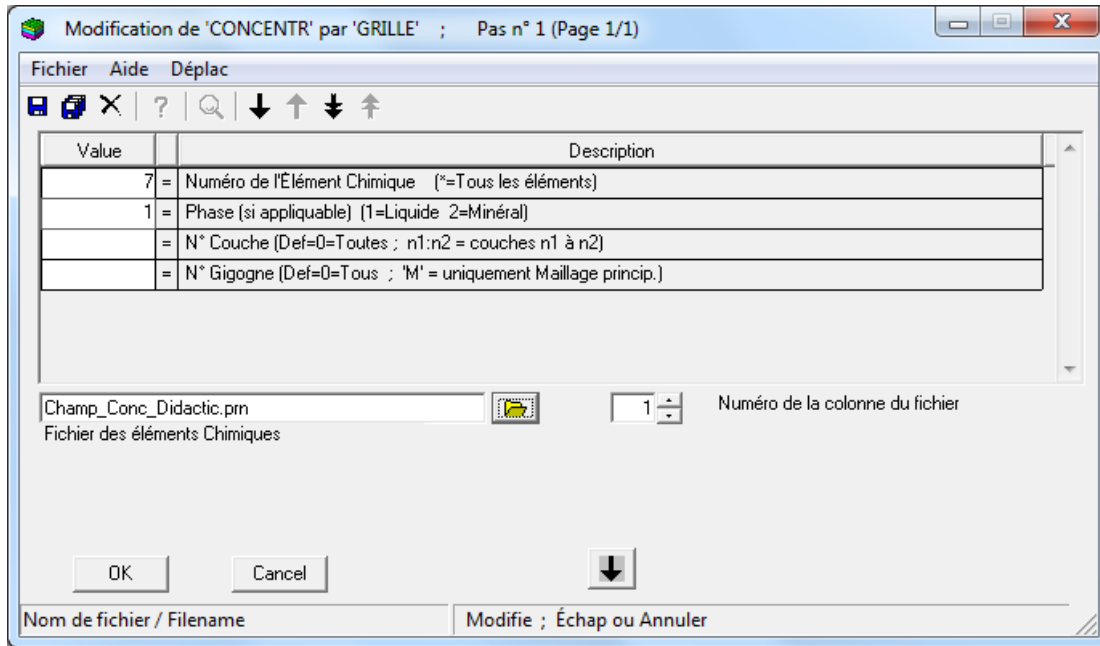


Figure 21 – Dans tout le domaine : Affectation aux concentrations du composant n°7, des valeurs de la « Grille Marthe » de nom « Champ_Conc_Didactic.prn ».

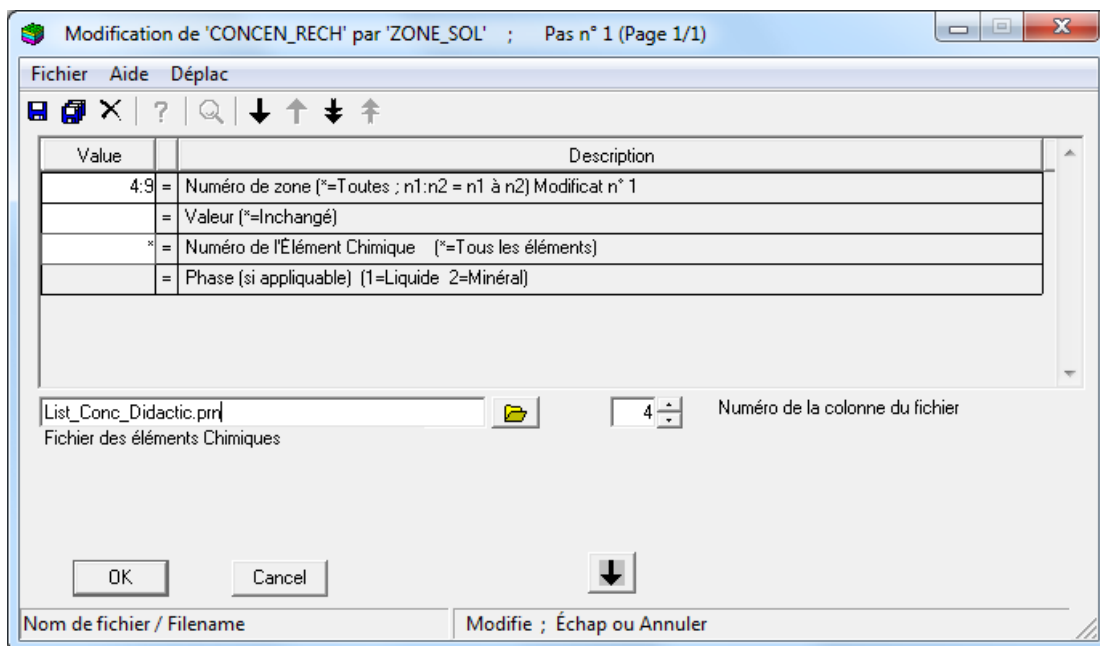


Figure 22 – Dans les « Zones de Sol » n°4 à n°9 : Affectation aux concentrations de la recharge de tous les composants, des valeurs de la colonne n°4 du fichier « List_Conc_Didactic.prn ». Valeurs en mol/L.

8.4. Résultats de calcul pouvant être sauvegardés

À n'importe quel pas de temps, il est possible de sauvegarder des valeurs des champs de :

- Concentration des composants (en mol/L de solution)
- Concentrations des minéraux (en mol/L de terrain)
- Concentrations en « Espèces » et « Infos » :
 - Pour les « Espèces » et « Infos » :
 - Les concentrations des « totaux » sont en mol/kgw
 - Les concentrations des minéraux (« Equilibrium_Phases » ou « Kinetics ») en mol/L de terrain.
 - Les concentrations des espèces (« mol ») sont en mol/kgw.
 - Les concentrations des totaux ou espèces (« Totmole ») sont en moles.

Les valeurs peuvent être sauvegardées sous forme :

- De « grilles Marthe » classiques pour une visualisation instantanée par WinMarthe en 2D ou en coupe.
- D'historiques d'évolution dans des mailles particulières.

8.4.1. Sauvegarde de champs calculés

Trois exemples de sauvegarde de champs sont présentés dans les Figure 23 à Figure 25.

- Sauvegarde du champ de la concentration du composant n°8 :

```
/CONCENTR/EDITION/TOT= 8; I= 1;V= 0;
```

- Sauvegarde du champ de la concentration et de la variation (« V= 1 ») de concentration de tous les minéraux :

```
/CONCENTR/EDITION/MIN= *; I= 1;V= 1;
```

Le champ de « Variation de concentration » apparaîtra :

- Dans le fichier « chasim.out » : Avec le nom de champ calculé : « VAR_CONCENT Min 1 »
- Dans le fichier « chasimsq.prn » pour les maillages « 1 D » : Avec l'identificateur « V_CONCEN/Liq_9 »

- Sauvegarde des champs de valeurs de toutes les « Espèces ou Infos » :

```
/CONCENTR/EDITION/SEC= *; I= 1;V= 0;
```

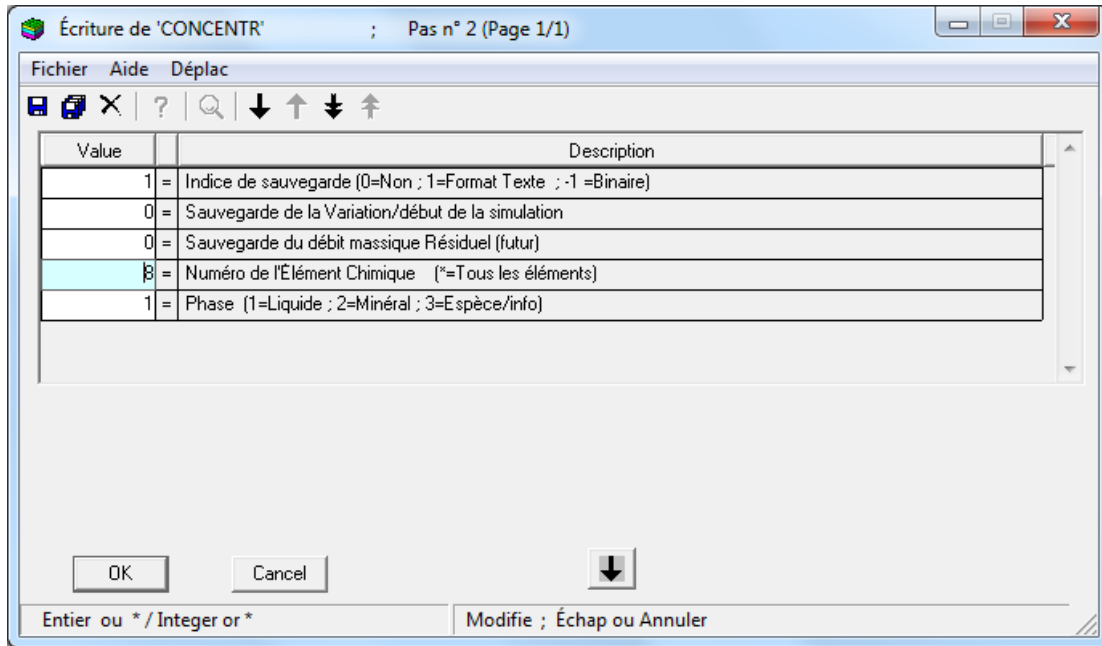



Figure 23 – Sauvegarde du champ de la concentration du composant n°8.

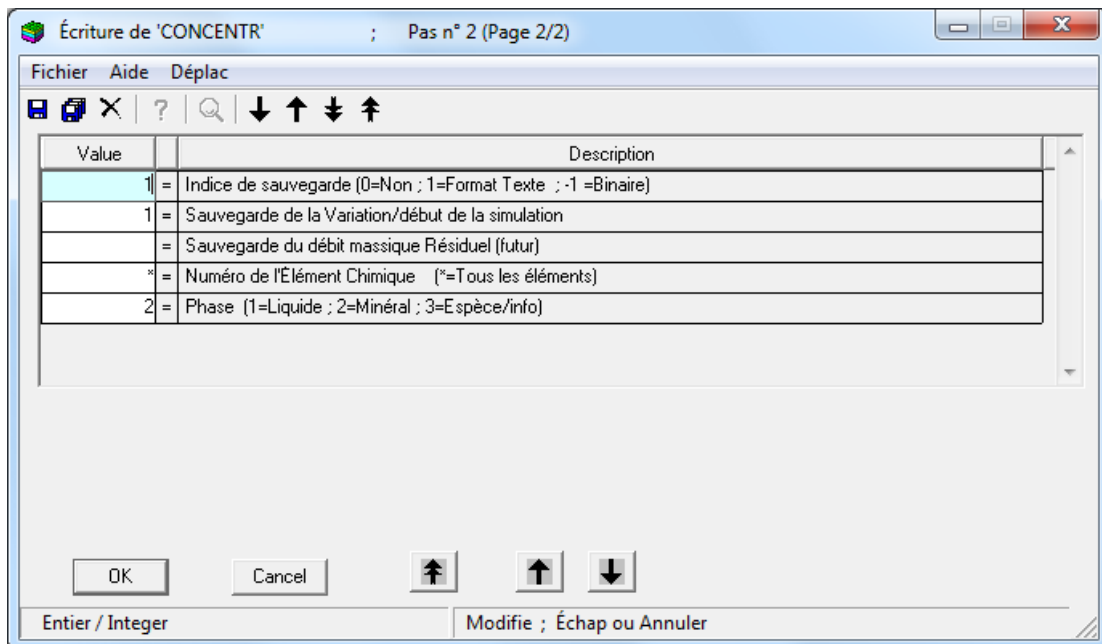


Figure 24 – Sauvegarde de la concentration et de la variation de concentration de tous les minéraux.

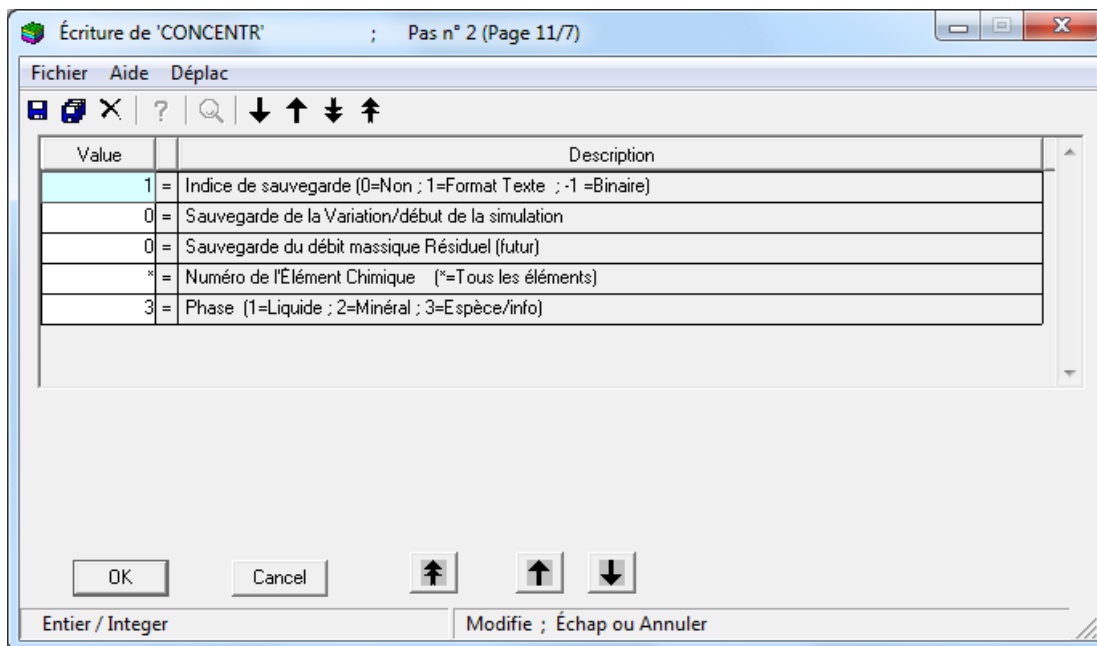


Figure 25 – Sauvegarde des champs de valeurs de toutes les « Espèces ou Infos ».

8.4.2. Sauvegarde d'historiques dans des mailles particulières

On définit les mailles et les champs dont on veut sauvegarder les historiques en utilisant le « Préprocesseur de données non maillées » qui gère automatiquement les formats d'écriture.

Les Figure 26 et Figure 27 montrent 2 exemples de sélection de mailles à historique :

- Historique des concentrations de tous (« * ») les minéraux « MIN » de la maille : colonne n°32, ligne n°11, couche n°6 :

```
/Concentr /HISTO/MIN= */MAIL:C= 32L= 11P= 6;
```

- Historique des valeurs de l'« Espèces ou Infos » n°3 (« SEC » comme élément SECondaire) de la maille : colonne n°32, ligne n°13, couche n°4 :

```
/Concentr /HISTO/SEC= 3/MAIL:C= 32L= 13P= 4;
```

Les historiques seront sauvegardés dans le fichier « historiq.prn » directement importable sous Excel®, ou un tableur équivalent. Dans ce fichier, les valeurs des différentes colonnes sont séparées par des « tabulations ». Par ailleurs, comme pour tous les fichiers en entrée ou en sortie de MARTHE, les nombres décimaux sont représentés avec des « points décimaux », jamais avec des virgules.

Si on a choisi l'option « Sauvegarde des historiques de variations » dans le paragraphe « Sauvegarde et contrôles » du fichier des « Paramètres généraux » : on obtiendra également les historiques de variation par rapport au début de la simulation des valeurs de concentration, ou d'« Espèces ou Infos ». Ces historiques de variations seront sauvegardés dans le fichier de nom « histodif.prn », au même format que le fichier « historiq.prn ».

Cette option est particulièrement utile pour obtenir l'historique des variations de concentrations en minéraux, qui peuvent être très faibles par rapport à la concentration initiale.

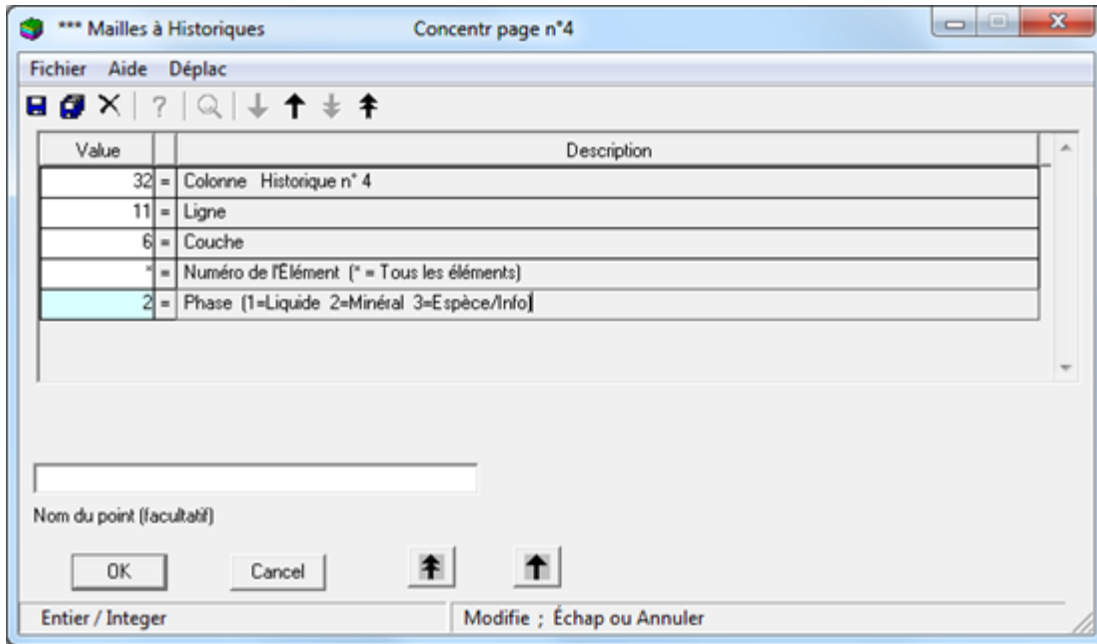


Figure 26 – Historique des concentrations de tous (« * ») les minéraux de la maille : colonne n°32, ligne n°11, couche n°6.

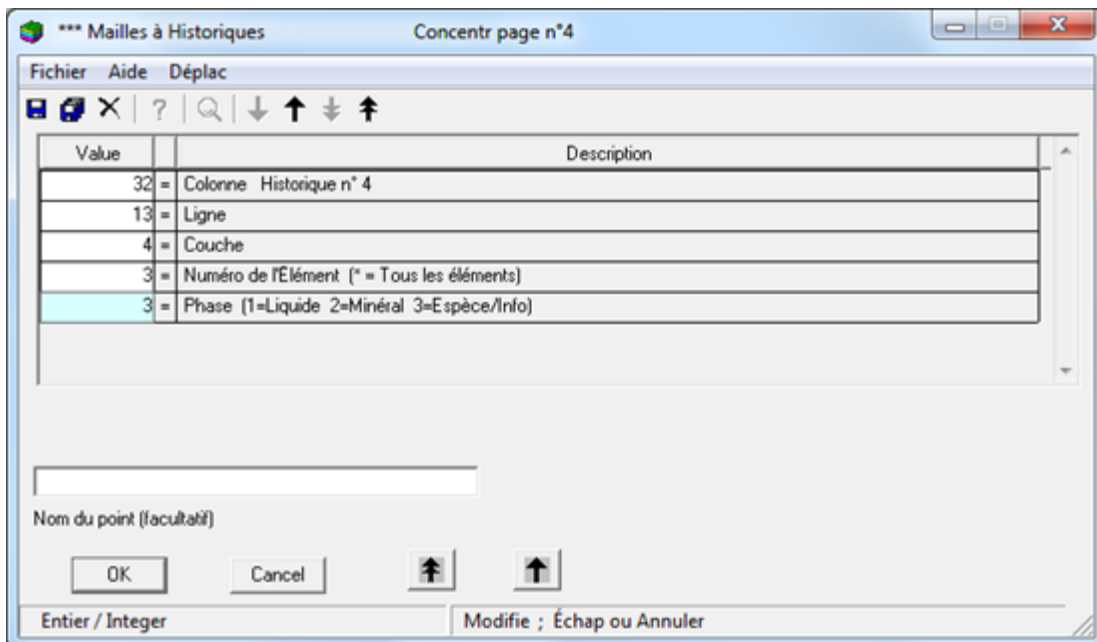


Figure 27 – Historique des valeurs de l'« Espèce ou Info » n°3 de la maille : colonne n°32, ligne 13, couche n°4.

9. Exemples d'application et de vérification

Un certain nombre d'exemples d'application sont présentés pour vérifier les résultats des calculs de transport réactif et pour montrer de manière didactique comment les mettre en œuvre. Certains exemples font parfois intervenir des simplifications ou des hypothèses de transport ou de géochimie peu réalistes. Ils sont présentés ici uniquement à titre de démonstration.

Les exemples présentés sont les suivants :

- **Dissolution de Calcite avec apparition de Dolomite**
 - Écoulement 1D.
 - 2 minéraux en équilibre.
 - Vérification par comparaison à une simulation de référence.
- **Dissolution de Calcédoine par de la Soude : « Test de la Silice »**
 - Écoulement dans un milieu 2D.
 - 1 minéral en équilibre.
 - Vérification par comparaison avec une solution analytique.
- **Équilibre Gypse – Anhydrite en fonction de la température**
 - Écoulement 1D.
 - 2 minéraux en équilibre.
 - Écoulement avec transfert thermique couplé.
- **Transport avec échange ionique**
 - Écoulement 1D.
 - Validation de la prise en compte des échanges cationiques.
 - Comparaison avec PHREEQC utilisant son module de transport
- **Oxydation de la Pyrite**
 - Prise en compte de plusieurs minéraux et de gaz « CO₂(g) » en équilibre.
 - Introduction de flux massiques de composants ou de Diracs.
 - Transport uniquement par diffusion moléculaire.
- **Oxydation avec cinétique de fer ferreux dissout**
 - Cinétique d'oxydation complexe.
- **Dégradation aérobie du Xylène avec augmentation de la biomasse**
 - Écoulement 2D avec cinétique.
 - Écoulement avec un schéma radial dans un maillage cartésien.
- **Écoulement d'eau de mer avec évaporation progressive**
 - Simulation du transport réactif dans un système soumis à l'évaporation.
 - Utilisation des activités calculées par les équations de Pitzer.
 - Calcul de la densité de la solution.

- **Écoulement 3D en régime permanent avec dégradation en chaîne**
 - Modélisation en 3D.
 - Cinétique de dégradation.
 - Vérification par rapport à une solution analytique.

- **Infiltration d'un pesticide (Aldicarbe) dans un sol non saturé stratifié avec cinétique de dégradation**
 - Calcul en Zone Non Saturée en régime hydraulique transitoire dans un domaine 2D.
 - Cinétique de dégradation.
 - Vérification par comparaison avec le logiciel Phreeqc4Feflow.
 - Analyse des performances du calcul parallèle « OpenMP » avec 4 cœurs de calcul.

- **Arrivée d'Uranium par drainage minier et capture par réduction**
 - Prise en compte simultanée de complexation de « SURFACE » et d'« EXCHANGE ».
 - « Création » de plusieurs traceurs.
 - Réactions d'oxydo-réduction.
 - Utilisation de plusieurs « Zones d'initialisation de la géochimie ».
 - Analyse des performances du calcul parallèle « OpenMP » avec 4 cœurs de calcul.

9.1. Dissolution de Calcite avec apparition de Dolomite

Cet exemple, décrit par Engesgaard et Kipp (1992) est présenté en détails par Henning et Post (2010). Il s'agit d'une colonne horizontale dans laquelle une solution aqueuse est à l'équilibre thermodynamique avec deux minéraux, la Calcite et la Dolomite. On fait circuler dans la colonne une eau riche en $MgCl_2$. Il en résulte des fronts multiples de précipitation-dissolution. La Dolomite qui n'est pas présente au départ, précipite temporairement.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet « Calci_Dolom_Phreeqc_RM_1.rma ».

9.1.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 0.5 m de long, section de 1 m².
- Porosité = 32 %.
- Dispersivité longitudinale = 0.0067 m
- Vitesse réelle = $9.37 \cdot 10^{-6}$ m/s (0.80956 m/j)
- Durée de la période simulée = 21000 s (0.24306 jour)
- L'eau est injectée à l'extrémité gauche de la colonne (x = 0).

Discrétisation :

- Maillage : 51 mailles de 0.01 m de large.
- Durée des pas de temps = 100 s
- Nombre de Péclet numérique = 1.49
- Nombre de Courant = 0.094
- Méthode de calcul du transport = TVD
- Vitesse de Darcy = $2.9984 \cdot 10^{-6}$ m/s (0.25903 m/j)

La colonne contient initialement :

$3.9168 \cdot 10^{-5}$ mol / Litre de terrain de Calcite ; Pas de Dolomite.

(Ce qui, compte tenu de la porosité, correspond à $1.224 \cdot 10^{-4}$ mol / Litre de soluté, soit sensiblement $1.224 \cdot 10^{-4}$ mol/kgw).

Composition de la solution initialement dans la colonne :

- C : $1.239 \cdot 10^{-4}$ mol/kgw
- Ca : $1.239 \cdot 10^{-4}$ mol/kgw
- pH : 9.91

Composition de la solution injectée :

- Mg : $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kgw
- Cl : $2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kgw
- pH : 7.0

9.1.2. Le fichier PHREEQC

La Figure 28 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

Dans cet exemple : la solution injectée est la « Solution n°0 », et la solution initialement dans le milieu poreux est la « Solution n°1 ».

```

DATABASE Basephreeq_Calci_Dolom.dat # Instruction non utilisée

TITLE Dissolution Calcite => Génère Dolomite :
      Engesgaard et al. 1992 WRR vol 28 n°10

SOLUTION 0 # Solution injectée
      -units mol/kgw
      Mg      1.e-3
      Cl      2.e-3
      pH      7.06
      pe      4.0
END

SOLUTION 1 # Solution initialement dans le milieu poreux
      -units mol/kgw
      C       1.239e-4
      Ca      1.239e-4
      pH      9.91
      pe      4.0

EQUILIBRIUM_PHASES 1
# Calcite      : 3.9168 10-5 mol / L of soil
#              => 1.224 10-4 mol/kgw (car 1 L Soil = 0.32 kgw).
# On cite la Dolomite avec 0 moles (pour qu'elle soit dans le système).

      Calcite      0.0      3.9168e-5
      Dolomite     0.0      0.0
END

SELECTED_OUTPUT
      -file Calci_Dolom.phreeqc_Unused.prn
      -reset          false
      -water
      -pH
      -pe
      -equi Calcite      Dolomite
      -si   calcite      Dolomite
END

```

Figure 28 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier PHREEQC.

Le nom du fichier « base thermodynamique » utilisé est « Basephreeq_Calci_Dolom.dat ». Il apparaît dans le fichier projet de MARTHE, d'extension [.rma] dont un extrait est présenté ci-dessous.

Basephreeq_Calci_Dolom.dat	= Base thermo de réactions géochimiques
Calci_Dolom_Phreeqc_RM_1.phr	= Paramètres géochimiques de la simulation

9.1.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE

On crée un nouveau projet MARTHE, d'extension de fichier [.rma].

Avec le module de « gestion des données non maillées » de WinMarthe, on crée un fichier « profil d'utilisation » :

*** Profils d'Utilisation [Logiciel MARTHE 7.5] *** 0 =Hydrodynamique simple en régime permanent 1 =Régime Transitoire 1 =Transport de masse classique 2 =Couplage Géochimique ou Multicompos (1=SCS, Chaîne ; 2=PHREEQC ; 3=TREACT)
--

Avec le module de « gestion des données non maillées » de WinMarthe, on crée un fichier de « Paramètres Généraux » pour définir les options et les paramètres physiques.

La Figure 29 présente un extrait du fichier des paramètres de MARTHE.

```

*** Contrôle de la Résolution Hydrodynamique ***
    2=Nombre maximal d'itérations pour le pas de temps n°0 (régime permanent initial)
    1e-9=Variation moyenne de charge entre 2 itérations pour convergence
    Perman=Régime de l'Hydrodynamique [0=Transitoire ; 1=Permanent]

*** Unités des données ***
    1e-6 =Unité de Perméabilité des aquifères en m/s (ou m2)
    1e-6 =Unité de Débit          en m3/s (ou kg/s si Gaz)
    sec =Unité de Temps (des Pas de temps de modèle) (seconde, minute, etc.)
    %=Unité de Porosité = Teneur en eau en [-]  ['%' si en %]

*** Couplage et Transport Concentration, Chaleur, Salinité ***
    0 =Nombre maximal d'itérations pour le *Transport* [Déf=0 => 20]
    TVD =Méthode de Transport [0=Diff_Finies ; 2=Caractéristiques=MOC ; 3=TVD]
    6.7e-3=Dispersivité Longitudinale (m) [* = Spatialisée]

*** Température , effets Thermiques ***
    25 =Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradat.] [Déf=0 => 20°C]

*** Concentration et Trajectoires ***
    1 =Calcul de la Concentration
    1e-15 =Variation moyenne de Concentration entre 2 itérations pour convergence
    Transit=Régime du Transport de Concentration [0=Transitoire ; 1=Permanent]

*** Géochimie ***
    1 =Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]
    0 =Élément Chimique 'H2O' Non Transporté [Déf = 0 => Transporté]
    * =Spéciation Initiale [0=Non ; -1=Prem maille ; N=Maille n°N ; *=Toutes les mailles]
Phreeqc =Moteur géochimique [1=SCS ; 2=PHREEQC ; 3=TREACT]
    -1 =Seuil de variation de concentration pour déclencher les calculs de Chimie

*** Initialisation avant calculs ***
    /PERMEAB/GRILLE      N: =1
    /H_SUBSTRAT/GRILLE   N: ==-2
    /H_TOPOGR/GRILLE     N: ==-1
    /POROSITE/GRILLE     N: =32
    /DEBIT/MAILLE        C=   1L=   1P=   1V=   2.9984;
    /DEBIT/MAILLE        C=  51L=   1P=   1V=   9999;
    /CHARGE/MAILLE       C=   1L=   1P=   1V=     1;
    /CHARGE/MAILLE       C=  51L=   1P=   1V=     0;
    /LIS_SOLU_CHIM/FICHER N: Calci_Dolom_Phreeqc_List_Solut.li_solu
    
```

Figure 29 – Simulation « Calcite Dolomite » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.

Compte tenu de la section de 1 m², on injecte un débit de 2.9984 10⁻⁶ m³/s dans la maille de gauche (colonne n°1) pour obtenir une vitesse de Darcy de 2.9984 10⁻⁶ m/s. On impose (à 0 m) la charge hydraulique dans la maille de la limite de droite (colonne n°51).

Le fichier « Liste de numéros de solutions chimiques », facultatif, « Calci_Dolom_Phreeqc_List_Solut.li_solu » contient les 2 lignes suivantes :

Liste de Numéros Solutions chimiques initiales Phreeqc 0 1

Il sert à récupérer les concentrations de la solution n°0, qui sera injectée dans la maille de droite. La solution n°1 apparaît également, pour vérification.

Il n'est pas nécessaire d'avoir de fichier « Numéro de zone d'initialisation de géochimie » puisque la composition initiale de la colonne est uniforme et que, dans le fichier PHREEQC, on a mis sa composition avec le plus grand numéro (« Solution 1 » et Equilibrium_Phases 1 »).

Par défaut c'est ce numéro « 1 », le plus grand, qui sera pris pour tout le domaine.

On aurait obtenu le même résultat en affectant le numéro « 1 » à toutes les mailles : « /ZON_INIT_CHIM/GRILLE N: =1 ».

9.1.4. Calcul d'initialisation

On fait un premier calcul avec l'index « -1 » dans le fichier des « paramètres généraux » :

*** Géochimie	***
-1=Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]	

On obtient alors :

- Le fichier « nomchim.txt » (Figure 30), qui contient les noms et numéros des composants, des minéraux, et des « Espèces et Infos ». Les composants n°1 à 4 sont toujours : H₂O, H, O, Charge.
- Le fichier « List_Initial_Conc.prn » (Figure 31), qui contient les concentrations initiales des solutions listées dans le fichier « Calci_Dolom_Phreeqc_List_Solut.li_solu », c'est-à-dire des solutions n°0 et n°1. Ce sont les concentrations des composants, exprimées en « mol/L de soluté ». Ce fichier sera utilisé pour fixer les concentrations de la solution injectée dans la maille n°1.

Pour le conserver et pouvoir le réutiliser, on renomme le fichier « List_Initial_Conc.prn » en « Calci_Dolom_Phreeqc_RM_1_List_Initial_Conc.prn ».

On pourrait utiliser le fichier « nomchim.txt » pour sélectionner des composants, des minéraux, et des « Espèces et Infos », dont on veut sélectionner les historiques avec un fichier d'extension [.histo].

Noms des Éléments Chimiques (projet : Calci_Dolom_Phreeqc_RM_1_Final_Init.rma)	
Éléments dissouts : 8	
1	: H2O
2	: H
3	: O
4	: Charge
5	: C
6	: Ca
7	: Cl
8	: Mg
Phases minérales : 2	
1	: Calcite
2	: Dolomite
Espèces et Infos : 9	
1	: pH
2	: pe
3	: mass_H2O
4	: Calcite
5	: d_Calcite
6	: Dolomite
7	: d_Dolomite
8	: si_calcite
9	: si_Dolomite

Figure 30 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier « nomchim.txt » généré.

Concentrations initiales de(s) 2 numéro(s) de la liste de solutions, etc. :			
# Nom/Name <>	Col_1_Solut_0	Col_2_Solut_1	Num
H2O	: 5.534208546527312E+01	5.534208546922806E+01	1
H	: 2.135241207434320E-07	1.667048148751351E-04	2
O	: 1.217423640975847E-07	4.535653633104079E-04	3
Charge	: -2.996061150522052E-08	7.758633998939347E-07	4
C	: 0.000000000000000E+00	1.235336291875941E-04	5
Ca	: 0.000000000000000E+00	1.235336291900585E-04	6
Cl	: 1.994086023484721E-03	0.000000000000000E+00	7
Mg	: 9.970430117424551E-04	0.000000000000000E+00	8

Figure 31 – Application « Calcite Dolomite » : Fichier « List_Initial_Conc.prn » généré lors de l'initialisation.

9.1.5. Simulation pendant 21000 secondes

On crée automatiquement un « fichier de pas de temps », avec 210 pas de temps de 100 secondes chacun.

Au pas de temps n°0, avec le préprocesseur WinMarthe », on définit la « Concentration Extérieure » du débit injecté dans la maille de colonne n°1 du maillage :

```
/CONCEN_EXT/MAILLE/TOT= *; C= 1L= 1P= 1
V= 0;N:Calci_Dolom_Phreeqc_RM_1_List_Initial_Conc.prn
```

(Par défaut c'est la 1^{ère} colonne du fichier qui est utilisée, mais on aurait pu, avec le préprocesseur, sélectionner une autre colonne)

Au dernier pas de temps, on demande la sauvegarde :

- Des composants n°4 à n°8
- De tous les minéraux
- De toutes les « Espèces et Infos »

/CONCENTR/EDITION/TOT= 4;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/TOT= 5;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/TOT= 6;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/TOT= 7;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/TOT= 8;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/MIN= *;	I= 1;V= 0;R= 0;
/CONCENTR/EDITION/SEC= *;	I= 1;V= 0;R= 0;

Dans le fichier des « paramètres généraux » de MARTHE, on remplace alors l'index « -1 » (« Initialisation de la géochimie »), par l'index « 1 » (« Calcul avec géochimie ») et on lance les calculs.

*** Géochimie ***
1=Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]

On obtient alors des fichiers de résultats, et en particulier le fichier « chasimsq.prn » qui correspond au fichier « chasim.out » pour les maillages 1D. Ce fichier « chasimsq.prn » peut être immédiatement importé dans Excel®, ou un tableur équivalent, pour visualiser les résultats, ici les profils de concentrations après 21 000 secondes.

Les Figure 32 à Figure 34 montrent que les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus avec PHREEQC. Ils sont identiques à ceux de Engesgaard et Kipp (1992), ce qui constitue une validation du couplage. Pour permettre la comparaison, les concentrations de minéraux ont été exprimées en « mol/kg de sol ». Pour cette conversion, la concentration en « mol/L de terrain » a été divisée par 1.8.

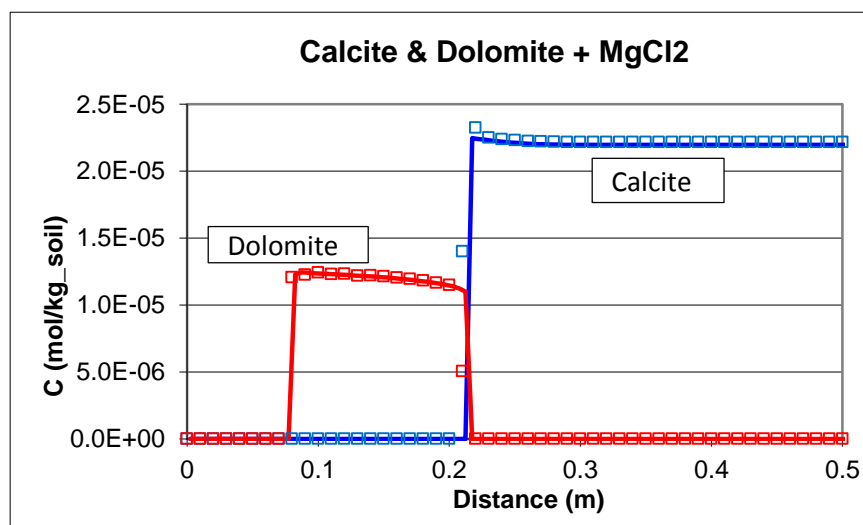


Figure 32 – Simulation « Calcite Dolomite » : concentrations en Dolomite et en Calcite. Concentrations en « mol/kg de sol » : Trait = Marthe-Phreeqc-RM, Symbole = Phreeqc.

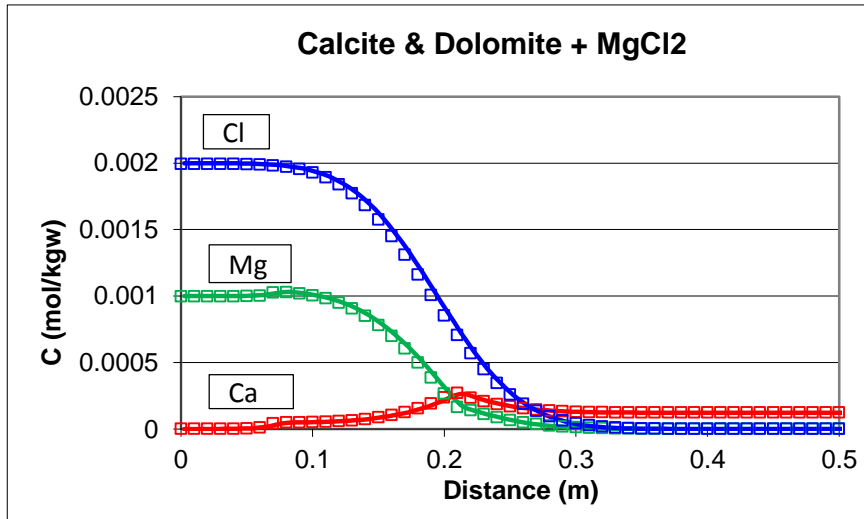


Figure 33 – Simulation « Calcite Dolomite » : concentrations des composants Ca, Mg et Cl.
Trait = Marthe-Phreeqc-RM, Symbole = Phreeqc.

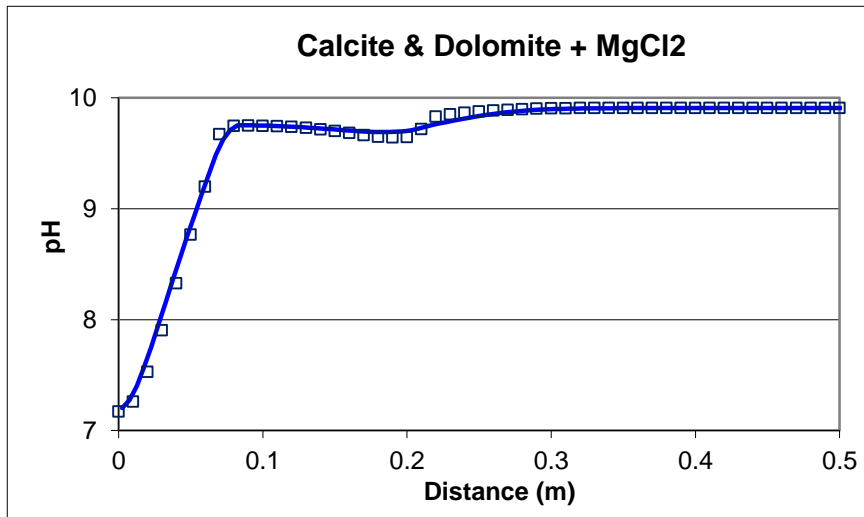


Figure 34 – Simulation « Calcite Dolomite » : Profil du pH.
Trait = Marthe-PHREEQC-RM, Symbole = PHREEQC.

9.2. Dissolution de Calcédoine par de la Soude : « Test de la Silice »

L'application est relative à une nappe monocouche, d'extension infinie. L'aquifère contient initialement de la Calcédoine (SiO_2) en quantité non limitée et est saturée d'eau pure. Elle est soumise à un écoulement uniforme d'eau pure d'Ouest en Est.

On injecte instantanément une solution de Soude (NaOH) en un point, et on suit l'évolution de la concentration en « Na^+ » et l'évolution du pH.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet « Silice_Phreeqc_RM_2.rma ».

9.2.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Épaisseur de l'aquifère = 10 m.
- Porosité = 10 %.
- Dispersivité longitudinale = 5 m
- Dispersivité transversale = 1 m
- Vitesse réelle = 1 m/j
- Durée de la période simulée = 300 jours.
- Extension du domaine modélisé :
 - On modélise uniquement le $\frac{1}{2}$ plan supérieur.
 - 325 m sur l'axe Ox, et 50 m sur l'axe Oy.
- L'eau est injectée par la limite Ouest (à gauche).

Discrétisation :

- Maillage :
 - 130 colonnes de 2.5 m de large : de $x = -73.75$ m à $x = 251.25$ m.
 - 50 lignes de 1 m de large : de $y = 50$ m à $y = 0$ m (de haut en bas).
- Durée des pas de temps = 3.125 j (96 pas de temps)
- Nombre de Péclet numérique = 0.5 (direction horizontale)
= 0.226 globalement
- Nombre de Courant = 1.25 (direction horizontale)
- Méthode de calcul du transport = TVD
- Vitesse de Darcy = 0.1 m/j

La colonne contient initialement :

- 50 mol/L de terrain : de Calcédoine (Chalcedony)
- De l'eau pure à pH = 7.
On y ajoute une petite quantité de « Na » pour qu'il soit dans la liste des composants, car au pas n°1, on va ajouter de la Soude NaOH , ce que PHREEQC ne peut pas savoir.

La composition de la solution injectée à la limite ouest a une composition identique.

9.2.2. Solution analytique

On considère que l'ion Na^+ est un traceur parfait, et on peut, moyennant des hypothèses simplificatrices, en déduire l'expression du pH.

La concentration $[Na^+]$ au temps t , en un point (x, y) est donnée par l'expression suivante :

$$[Na^+] = \frac{M}{4\pi\omega\sqrt{D_L \cdot D_T \cdot t}} \cdot \exp\left[-\frac{(x - ut)^2}{4D_L} - \frac{y^2}{4D_T}\right]$$

Avec :

- M = Nombre de moles de NaOH injectées par mètre d'épaisseur d'aquifère
- ω = Porosité de l'aquifère
- u = Vitesse réelle
- t = Temps
- D_L = Dispersion longitudinale = $\alpha_L \cdot u$ (α_L = Dispersivité longitudinale)
- D_T = Dispersion transversale = $\alpha_T \cdot u$ (α_T = Dispersivité transversale)

Le pH en est déduit par la relation :

$$pH = -\log_{10} \left[0.5 \cdot \left(-[Na^+] + \sqrt{[Na^+]^2 + 4 \cdot Const} \right) \right]$$

$$\text{Avec : } Const = 10^{-13.998} + 10^{-3.554} \times 10^{-9.77}$$

9.2.3. Le fichier PHREEQC

La Figure 35 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

```

TITLE --Dissolution de la Calcédoine par soude NaOH "Test de la Silice"

SOLUTION 1 Pure water (Par défaut : pH = 7)
  -units mol/kgw
  temp 25.0
#   On ajoute un peu de Na pour qu'il soit dans la liste des Composants
#   car en début de simulation, on va rajouter du NaOH,
#   mais Phreeqc ne le sait pas
#   Il faut au minimum 1e-25 mol/kgw
Na    1.e-25

EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Chalcedony 0.0 50.

SELECTED_OUTPUT
  -file Silice_Phreeqc_Unused.prn
  -reset false
  -pH
  -pe
  -mol Na+ OH-
  -si Chalcedony
  -equi Chalcedony
  -water

END

```

Figure 35 – Simulation « Calcédoine-Soude » : Fichier PHREEQC.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc.dat ».

9.2.4. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE

On crée un nouveau projet MARTHE, d'extension de fichier [.rma].

Avec le module de « gestion des données non maillées » de WinMarthe, on crée un fichier « profil d'utilisation » identique à celui des applications précédentes (Régime Transitoire, Transport de masse classique, Couplage Géochimique PHREEQC). Avec ce même préprocesseur, on crée un fichier de « Paramètres Généraux » pour définir les options et les paramètres physiques.

Pour obtenir une vitesse de Darcy égale à 0.1 m/j, compte tenu de la section des mailles de 1 m², perpendiculairement à la vitesse, on introduit une perméabilité égale à 0.1 m/j, et un gradient de charge hydraulique égal à 1, soit une différence de charge de 322.5 m entre la première et la dernière colonne dont les centres sont séparés de 322.5 m.

On définit 4 sous pas de temps, puisque dans le fichier des « Pas de temps », les pas de temps seront fixés à 12.5 jours. Les pas de temps de calcul seront donc égaux à 3.125 j. En fait, comme le schéma TVD nécessite un nombre de Courant ne dépassant pas 1, donc des pas de temps ne dépassant pas 2.5 jours, les pas de temps de transport seront découpés en 2. Les calculs géochimiques seront cependant effectués tous les 3.125 jours.

La Figure 36 présente un extrait du fichier des paramètres de MARTHE.

*** Pas de Temps et sous-pas de temps	***
4 = Nombre de sous-pas de temps de modèle	[Déf=0 => Aucun]
*** Contrôle de la Résolution Hydrodynamique	***
20 = Nombre maximal d'itérations pour le pas de temps n°0 (régime permanent initial)	
1e-9 = Variation moyenne de charge entre 2 itérations pour convergence	
Perman = Régime de l'Hydrodynamique [0=Transitoire ; 1=Permanent]	
*** Unités des données	***
m/J = Unité de Perméabilité des aquifères en m/s (ou m2)	
m3/J = Unité de Débit en m3/s (ou kg/s si Gaz)	
jour = Unité de Temps (des Pas de temps de modèle) (seconde, minute, etc.)	
% = Unité de Porosité = Teneur en eau en [-] ['%' si en %]	
*** Couplage et Transport Concentration, Chaleur, Salinité	***
50 = Nombre maximal d'itérations pour le *Transport* [Déf=0 => 20]	
TVD = Méthode de Transport [0=Diff_Finies ; 2=Caractéristiques=MOC ; 3=TVD]	
5 = Dispersivité Longitudinale (m) [* = Spatialisée]	
1 = Dispersivité Transversale (m) [* = Spatialisée]	
*** Température , effets Thermiques	***
25 = Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradat.] [Déf=0 => 20°C]	
*** Concentration et Trajectoires	***
1 = Calcul de la Concentration	
1e-22 = Variation moyenne de Concentration entre 2 itérations pour convergence	
Transit = Régime du Transport de Concentration [0=Transitoire ; 1=Permanent]	
*** Géochimie	***
1 = Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]	
0 = Élément Chimique 'H2O' Non Transporté [Déf = 0 => Transporté]	
* = Spéciation Initiale [0=Non ; -1=Prem maille ; N=Maille n°N ; *=Toutes les mailles]	
Phreeqc = Moteur géochimique [1=SCS ; 2=PHREEQC ; 3=TREACT]	
1e-15 = Seuil de variation de concentration pour déclencher les calculs de Chimie	
*** Initialisation avant calculs	***
/PERMEAB/GRILLE	N: =0.1
/H_SUBSTRAT/GRILLE	N: =-2
/H_TOPOGR/GRILLE	N: =-1
/POROSITE/GRILLE	N: =10
/DEBIT/MAILLE	C= 1L= *P= 1V= 9999;
/DEBIT/MAILLE	C= 130L= *P= 1V= 9999;
/CHARGE/MAILLE	C= 1L= *P= 1V= 322.5;
/CHARGE/MAILLE	C= 130L= *P= 1V= 0;

Figure 36 – Simulation « Calcédoine-Soude » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.

Il n'est pas nécessaire d'avoir de fichier « Numéro de zone d'initialisation de géochimie » puisqu'il y a une seule la composition initiale uniforme (Solution 1 et Equilibrium_Phases 1). C'est cette composition initiale qui sera automatiquement utilisée pour tout le domaine.

9.2.5. Calcul d'initialisation

On fait un premier calcul avec l'index « -1 » dans le fichier des « paramètres généraux » :

```
*** Géochimie ***
-1=Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]
```

On obtient alors :

- Le fichier « nomchim.txt » qui contient les noms et numéros
 - Des 6 composants : n°1 à 4 : H₂O, H, O, Charge (toujours).
Puis n°5 = **Na** et n°6 = **Si**
 - Du minéral unique : Chalcedony.
 - Des « Espèces et Infos » : n°1 = pH, n°4 = Na⁺
- Le fichier « Initial_Conc_Zones.prn » qui contient les concentrations initiales du domaine, c'est-à-dire les concentrations des composants de la solution n°1. Ce fichier sera utilisé pour fixer les concentrations dans la solution injectée par la limite Ouest, dans les toutes mailles de la colonne n°1.

Pour le conserver et pouvoir le réutiliser, on renomme le fichier « Initial_Conc_Zones.prn » en « Silice_Phreeqc_RM_2_Initial_Conc_Zones.prn ».

On utilise le fichier « nomchim.txt » pour sélectionner des composants, des minéraux, et des « Espèces et Infos », dont on veut sélectionner les historiques avec un fichier [.histo]. On sélectionne les historiques de pH (« Espèces et Infos » n°1, de « Na⁺ » (Espèce et Infos » n°4). On sauvegarde également les champs de pH et de concentration en Na⁺ à différentes dates.

9.2.6. Simulation pendant 300 jours

On crée automatiquement un « fichier de pas de temps », avec 24 pas de temps de 12.5 jours de durée, et on insère un pas de temps de 0.1 jour en début de calcul.

Au pas de temps n°0, avec le préprocesseur WinMarthe », on définit la « Concentration Extérieure » du débit injecté dans les mailles de la colonne n°1. En fait on définit plus simplement la concentration extérieure dans toutes les mailles, mais elle sera utilisée uniquement dans les mailles dans lesquelles il y a un débit entrant, c'est-à-dire les mailles de la colonne n°1 :

```
/CONCEN_EXT/GRILLE/TOT= *; N:Silice_RM_2_Initial_Conc_Zones.prn
```

Au pas de temps n°1, on injecte instantanément, au point de coordonnées (0, 0), 10 moles de NaOH par mètre d'épaisseur d'aquifère. En fait, comme on modélise uniquement le ½ plan supérieur, on en introduit 5 moles.

Le point de coordonnées (0, 0) correspond à la maille de colonne n°30, ligne n°50. pour introduire 5 moles de NaOH, on introduit 5 moles de « Na » (composant n°5), 5 moles de « O » (composant n°3) et 5 moles de « H » (composant n°2)

```
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 5; C= 30L= 50P= 1V= 5;N:
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 3; C= 30L= 50P= 1V= 5;N:
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 2; C= 30L= 50P= 1V= 5;N:
```

À différentes dates, et en particulier après 25 jours et après 100 jours, on demande la sauvegarde du champ du pH (Info n°1), et de la concentration en Na^+ (Info n°4).

Dans le fichier des « paramètres généraux » de MARTHE, on remplace alors l'index « -1 » (« Initialisation de la géochimie », par l'index « 1 » (« Calcul avec géochimie ») et on lance les calculs.

*** **Géochimie** ***
1=Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]

On obtient alors des fichiers de résultats : les champs sont dans le fichier « chasim.out » et les historiques dans le fichier « historiq.prn » qui peut être immédiatement importé dans Excel®, ou un tableur équivalent, pour les visualiser.

On sauvegarde les évolutions au cours du temps en 2 points :

- Un point situé à $x = 150$ m et $y = 0$, donc directement en aval du point d'injection
- Un point situé à $x = 150$ m et $y = 30$ m.

Les Figure 37 et Figure 38 comparent les évolutions du pH et de la concentration en Na^+ en ces 2 points avec celles de la solution analytique. L'accord est très bon ce qui constitue une validation du couplage.

Les Figure 39 et Figure 40 montrent le champ du pH calculés après 25 jours et après 100 jours. Ces figures montrent que la limite supérieure du domaine est près d'être atteinte à partir de 100 jours.

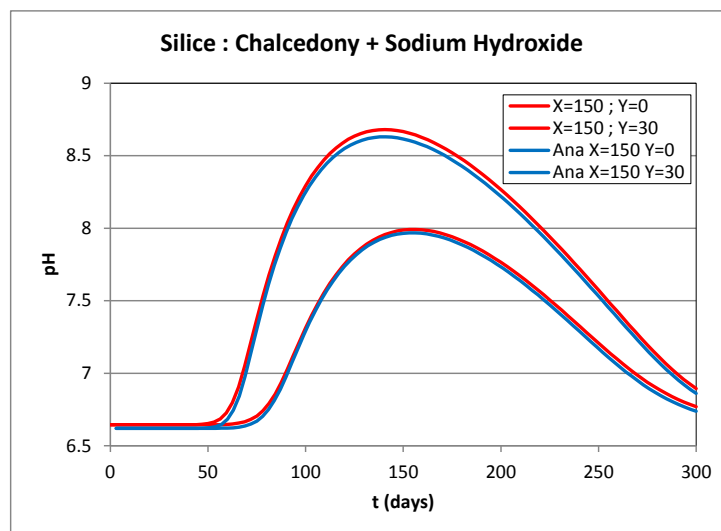


Figure 37 – Évolution du pH en deux points situés à 150 m en aval du point d'injection.
 (En rouge : MARTHE-PHREEQC-RM ; en bleu : Solution analytique).

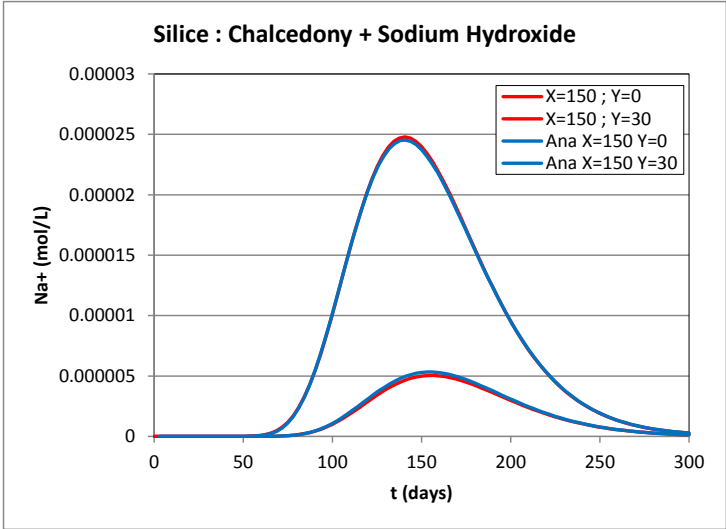


Figure 38 – Évolution de la concentration en Na⁺ en deux points à 150 m en aval du point d'injection. (En rouge : MARTHE-PHREEQC-RM ; en bleu : Solution analytique).

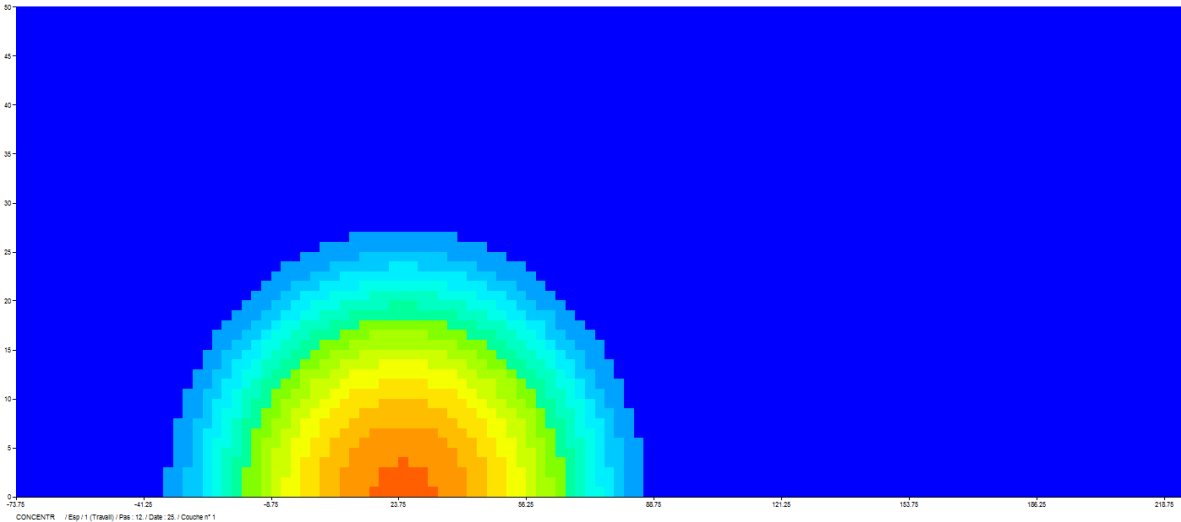


Figure 39 – Champ du pH calculé après 25 jours d'injection.

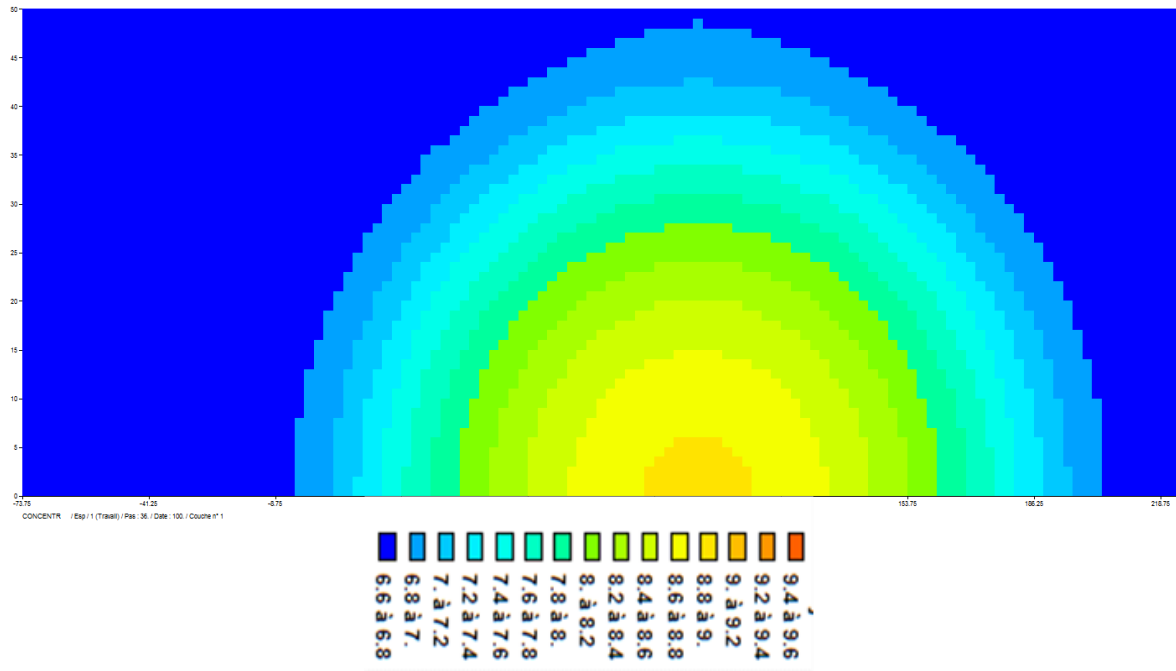


Figure 40 – Champ du pH calculé après 100 jours d'injection.

9.3. Équilibre Gypse – Anhydrite en fonction de la température

Cet exemple est relatif à la dissolution ou précipitation de Gypse et d'Anhydrite en fonction de la température. Il est adapté de l'exemple n°2 du manuel d'utilisation de PHREEQC version 3 (Parkhurst, et Appelo, 2013).

La solubilité du Gypse et de l'Anhydrite dépend de la température. À 58 °C ces deux minéraux ont la même solubilité.

On part d'une eau pure à 25 °C dans laquelle on met 0.1 mol/L de terrain de Gypse et 0.1 mol/L de terrain d'Anhydrite. À cette température de 25 °C l'Anhydrite se dissout totalement et on a par L de terrain : 0.1 mole de Gypse précipite. Il y a alors 0.2 moles de Gypse et 0 mole d'Anhydrite. Les calculs sont réalisés avec des réactions instantanées, sans cinétique chimique.

On considère une colonne horizontale, de porosité 10 % contenant en chaque maille 0.1 mol/L de terrain de Gypse et 0.1 mol/L de terrain d'Anhydrite à 25 °C. À cette température l'Anhydrite se dissout totalement et 0.1 mole de Gypse précipite. Il y a alors, par L de terrain, 0.2 mole de Gypse et 0 mole d'Anhydrite

On y fait circuler la même eau, équilibrée avec le Gypse et l'Anhydrite à 25 °C, mais on fixe la température à 75 °C sur la limite amont. La colonne se réchauffe progressivement et en chaque maille le Gypse se dissout, avec précipitation d'Anhydrite, dès que la température atteint 58 °C.

L'intérêt de cet exemple est de mettre en évidence la gestion de plusieurs minéraux qui apparaissent selon la température, la mise en œuvre de transferts thermiques couplés au transport de masse et aux réactions chimiques.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet « Gypse_Anhydr_Phreeqc_RM_10.rma ».

9.3.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 375 cm de long, section de 1 m².
- Porosité = 10 %.
- Dispersivité longitudinale = 1 m.
- Vitesse réelle = 1 cm/h.
- Durée de la période simulée = 750 heures.
- L'eau est injectée à l'extrémité gauche de la colonne (x = 0).

Discrétisation :

- Maillage : 375 mailles de 1 cm de large.
- Durée des pas de temps = 1.25 h
- Nombre de Péclet numérique = 0.01
- Nombre de Courant = 1.25
- Méthode de calcul du transport = Différences Finies
- Vitesse de Darcy = 0.1 cm/h

Paramètres thermiques :

- Dispersivité thermique longitudinale = 0 m
- Conductivité Thermique du minéral = 1.5 W/m/deg (valeur par défaut de Marthe)
- Conductivité Thermique de l'Eau = 0.6 W/m/deg (valeur par défaut de Marthe)

- Chaleur Spécifique Volumique du Minéral = $2 \cdot 10^6$ J/m³/deg (valeur par défaut)
- Chaleur Spécifique Massique de l'Eau = 4185 J/kg/deg (valeur par défaut)
- Soit : Nombre de Péclet thermique numérique = $8.245 \cdot 10^{-3}$
- Soit : Nombre de Courant thermique = 0.236
- La température est imposée à : 75°C à l'extrémité gauche (amont)

La colonne est initialement à 25 °C et contient initialement :

- Du Gypse : 0.1 mol/L de terrain
- De l'Anhydrite : 0.1 mol/L de terrain

À cette température l'Anhydrite se dissout totalement, et 0.1 mole de Gypse précipite.

On a alors dans la colonne au début du calcul :

- 0.2 mol/L de terrain de Gypse
- 0.0 mol/L de terrain d'Anhydrite

9.3.2. Le fichier PHREEQC

La Figure 41 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

Il y a uniquement une solution, à la température de 25°C : la « Solution n°2 ». Comme on a mis l'instruction « SAVE SOLUTION 2 » : La solution 2, après équilibre avec les minéraux, sera sauvegardée.

C'est donc cette solution équilibrée avec le Gypse et l'Anhydrite :

- Qui sera utilisée comme concentration initiale
- Qui sera injectée à l'extrémité gauche du domaine.


```

TITLE Example 2.--Temperature dependence of solubility
of gypsum and anhydrite

SELECTED_OUTPUT
  -reset false
  -file Gypse_Anhydr_Unused.prn
  -pH
  -pe
  -eq Anhydrite Gypsum
  -si Anhydrite Gypsum
  -water

# =====
# Eau pure à 25 °C
# On l'équilibre avec 1 mol/L_Eau de Gypse et 1 mol/L_eau d'Anhydrite
# On la sauvegarde sous solution n°2

SOLUTION 2 Pure water
  -units mol/kgw
  pH 7.0
  temp 25.0
  -water 0.10

# 0.1 moles car la porosité est égale à 10 %
# => 0.1 L de solution par L de terrain
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Gypsum 0.0 0.1
  Anhydrite 0.0 0.1

SAVE SOLUTION 2
# Comme la Solution 2 est SAVED, c'est la solution équilibrée, à 25°C
# Qui sera prise comme concentration initiale et qui sera injectée

END

```

Figure 41 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Fichier PHREEQC.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc.dat ».

9.3.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE

On crée un nouveau projet MARTHE, d'extension de fichier [.rma].

Avec le module de « gestion des données non maillées » de WinMarthe, on crée un fichier « profil d'utilisation » semblable à celui des applications précédentes mais avec en plus « Calcul de la Température » puisqu'on va réaliser un calcul de transferts thermiques couplé.

```

*** Profils d'Utilisation [Logiciel MARTHE 7.5] ***
0 =Hydrodynamique simple en régime permanent
1 =Régime Transitoire
1 =Transport de masse classique
2=Température (1=Oui ; 2=Calcul de la Température)
2 =Couplage Géochimique ou Multicompos (1=SCS, Chaîne ; 2=PHREEQC ; 3=TREACT)

```

Avec ce même préprocesseur, on crée un fichier de « Paramètres Généraux » pour définir les options et les paramètres physiques.

Pour obtenir une vitesse de Darcy égale à 0.1 cm/h, compte tenu de la section des mailles de 1 m², on introduit un débit de 0.1 cm/h dans la première maille. (L'unité de débit en « cm/h » ne correspond pas à un « cm³/h », mais correspond à un flux de 1 cm/h sur une surface de 1 m²). On impose la charge hydraulique dans la dernière maille, dans la colonne n°375.

On définit 10 sous pas de temps, puisque dans le fichier des « Pas de temps », les pas de temps seront fixés à 12.5 heures. Les pas de temps de calcul seront donc égaux à 1.25 h.

La Figure 42 présente un extrait du fichier des paramètres de MARTHE.

*** Pas de Temps et sous-pas de temps	***
10=Nombre de sous-pas de temps de modèle	[Déf=0 => Aucun]
*** Contrôle de la Résolution Hydrodynamique	***
2=Nombre maximal d'itérations pour le pas de temps n°0 (régime permanent initial)	
1e-9=Variation moyenne de charge entre 2 itérations pour convergence	
Perman=Régime de l'Hydrodynamique [0=Transitoire ; 1=Permanent]	
*** Unités des données	***
cm/h =Unité de Perméabilité des aquifères en m/s (ou m2)	
cm3/h =Unité de Débit en m3/s (ou kg/s si Gaz)	
cm =Unité de Charge, Altitude, Pression en m	
heure=Unité de Temps (des Pas de temps de modèle) (seconde, minute, etc.)	
cm =Unité de Coordonnées Horizontales en m	
% =Unité de Porosité = Teneur en eau en [-] ['%' si en %]	
*** Couplage et Transport Concentration, Chaleur, Salinité	***
50=Nombre maximal d'itérations pour le *Transport* [Déf=0 => 20]	
DF =Méthode de Transport [0=Diff_Finies ; 2=Caractéristiques=MOC ; 3=TVD]	
1 =Dispersivité Longitudinale (m) [* = Spatialisée]	
*** Température , effets Thermiques	***
1 =Prise en compte des effets de la Température	
1e-7=Variation moyenne de Température entre 2 itérations pour convergence	
Transit=Régime des Transferts Thermiques [0=Transitoire ; 1=Permanent]	
1 =Calcul du champ de Température (Transport)	
25=Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradat.] [Déf=0 => 20°C]	
*** Concentration et Trajectoires	***
<< Comme dans les exemples précédents >>	
*** Géochimie	***
<< Comme dans les exemples précédents >>	
*** Initialisation avant calculs	***
/PERMEAB/GRILLE N: =1	
/H_SUBSTRAT/GRILLE N: =-200	
/H_TOPOGR/GRILLE N: =-100	
/POROSITE/GRILLE N: =10	
/DEBIT/MAILLE C= 1L= 1P= 1V= 0.1;	
/DEBIT/MAILLE C= 375L= 1P= 1V= 9999;	
/CHARGE/MAILLE C= 375L= 1P= 1V= 0;	

Figure 42 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.

Il n'est pas nécessaire d'avoir de fichier « Numéro de zone d'initialisation de géochimie » puisqu'il y a une seule la composition initiale uniforme (Solution 2 et Equilibrium_Phases 2). C'est cette composition initiale qui sera automatiquement utilisée pour tout le domaine.

9.3.4. Calcul d'initialisation

On fait un premier calcul avec l'index « -1 » dans le fichier des « paramètres généraux »

On obtient alors :

- Le fichier « nomchim.txt » qui contient les noms et numéros
 - Des 6 composants : n°1 à 4 : H₂O, H, O, Charge (toujours).
Puis n°5 = **Ca** et n°6 = **S**.
 - Du minéral unique : Chalcedony.
 - Des « Espèces et Infos » : n°1 = pH, n°4 = Na+
- Le fichier « Initial_Conc_Zones.prn » qui contient les concentrations initiales du domaine, c'est-à-dire les concentrations des composants de la solution n°2. Ce fichier sera utilisé pour fixer les concentrations dans la solution injectée dans la première maille (colonne n°1).

Afin de pouvoir le conserver et le réutiliser, on renomme le fichier « Initial_Conc_Zones.prn » en « Gypse_Anhydr_Phreeqc_RM_10_Final_Initial_Conc_Zones.prn ».

On utilise les numéros du fichier « nomchim.txt » pour sélectionner des composants, des minéraux, et des « Espèces et Infos », dont on veut sélectionner les historiques avec un fichier [.histo] et les champs à sauvegarder à certains pas de temps.

9.3.5. Simulation pendant 750 heures

On crée automatiquement un « fichier de pas de temps », avec 60 pas de temps de 12.5 jours de durée.

Au pas de temps n°0, avec le préprocesseur WinMarthe », on définit la température initiale à 25 °C dans tout le domaine :

TEMPERAT/GRILLE	N: =25
-----------------	--------

Au pas de temps n°1, on définit la température égale à 75 °C dans la maille de la colonne n°1, et on l'y impose. Dans cette même maille on définit la « Concentration Extérieure » du débit injecté identique à la concentration initiale :

/TEMPERAT/MAILLE	C=	1L=	1P=	1V=	75;
/TEMPER_EXT/MAILLE	C=	1L=	1P=	1V=	9999;
/CONCEN_EXT/MAILLE/TOT= *	C=	1L=	1P=	1	
V=	0;	N:	Gypse_Anhydr_Phreeqc_RM_10_Final_Initial_Conc_Zones.prn		

Dans le fichier des « paramètres généraux » de MARTHE, on remplace alors l'index « -1 » (« Initialisation de la géochimie »), par l'index « 1 » (« Calcul avec géochimie ») et on lance les calculs.

La Figure 43 montre la progression au cours du temps du profil de température. La Figure 44 montre la progression du profil de concentration en Gypse : Dès que la température atteint 58 °C, le Gypse est dissout et remplacé par de l'Anhydrite. La Figure 45 montre la progression du profil de pH. La Figure 46 montre la concentration en Gypse en fonction de la température

en 9 points situés à des distances de 12 à 200 cm. Les courbes sont confondues, et le Gypse disparaît dès que la température atteint 58 °C

Les calculs ont également été effectués avec une dispersivité égale à 1 cm au lieu de 1 m, soit un nombre de Péclet égal à 1, au lieu de 0.01. Les résultats sont quasiment inchangés, car c'est la température qui est le facteur prépondérant des réactions.

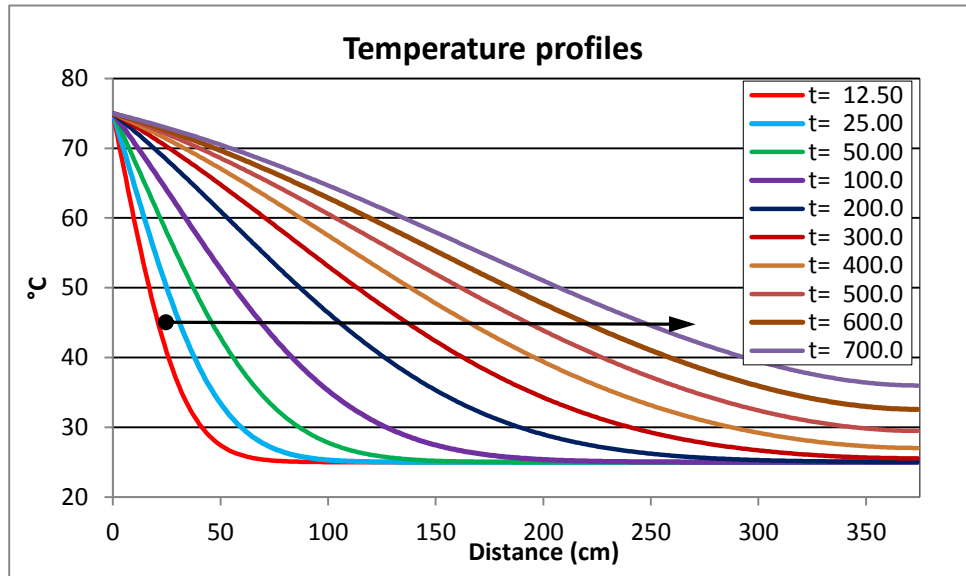


Figure 43 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de température de 12.5 à 700 heures.

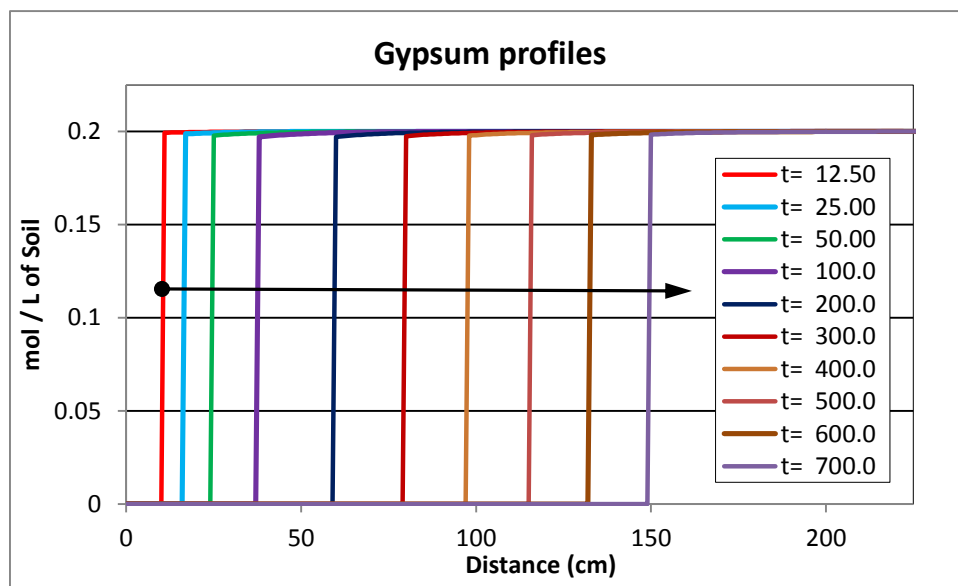


Figure 44 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de concentration en Gypse de 12.5 à 700 heures
Dès que la température atteint 58°C, le Gypse est dissout et remplacé par de l'Anhydrite.

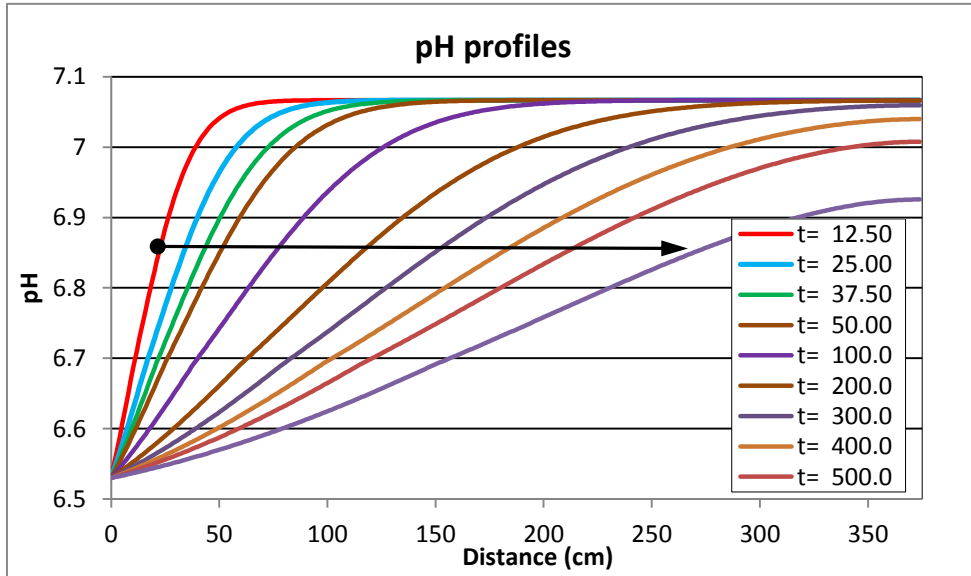


Figure 45 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : profils de pH de 12.5 à 700 heures.

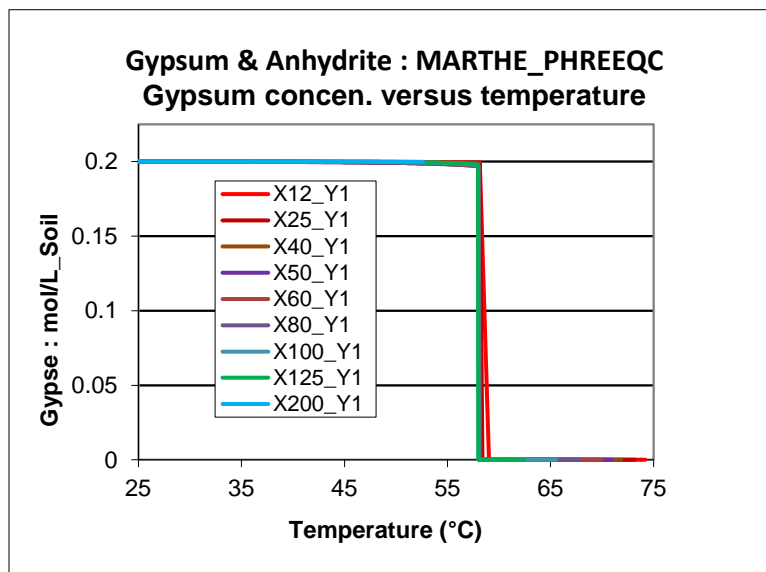


Figure 46 – Simulation « Gypse-Anhydrite » : Concentration en Gypse en fonction de la température en 9 points situés à des distances variant de 12 à 200 cm.

9.4. Transport avec échange cationique

Cet exemple est relatif aux réactions chimiques avec les surfaces d'échange cationiques. C'est l'exemple n°11 du manuel d'utilisation de PHREEQC version 3 (Parkhurst, et Appelo, 2013), dont nous avons extrait la description ci-dessous.

Son intérêt est de mettre en évidence la prise en compte des échanges cationiques au cours du processus de transport.

L'exemple simule la composition chimique de l'effluent provenant d'une colonne contenant un échangeur de cations (Appelo et Postma, 2005). Au départ, la colonne contient une solution de Sodium-Potassium-Nitrate en équilibre avec l'échangeur. On fait percoler dans la colonne 3 volumes de pores d'une solution de chlorure de calcium CaCl₂. Le Calcium, le Potassium et le Sodium réagissent à l'équilibre à tout moment avec l'échangeur.

Dans la colonne, chaque cellule a 1.1 mmol de sites d'échange, qui sont initialement en équilibre avec la solution qu'elle contient.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet :
« Exchang_Ex11_Phreeqc_RM_3_5_ssp.rma ».

9.4.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 80 mm de long, section de 1 m².
- Porosité = 10 %.
- Dispersivité longitudinale = 0.002 m
- Vitesse réelle = 10 mm/h (2.77778 10⁻⁶ m/s)
- Durée de la période simulée = 1 jour (86400 s)
- L'eau est injectée à l'extrémité gauche de la colonne (x = 0).

Discrétisation :

- Maillage : 40 mailles de 2 mm de large.
- Durée des pas de temps = 144 s (720 s avec 5 sous-pas)
- Nombre de Péclet numérique = 1
- Nombre de Courant = 0.2
- Méthode de calcul du transport = TVD
- Vitesse de Darcy = 1 mm/h

9.4.2. Le fichier PHREEQC

La Figure 47 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

La « Solution 0 » est injectée, la solution initiale est la « Solution n°5 ».

```

TITLE Example 11.--Transport and cation exchange.
                For coupling: Only composition : number 5

SOLUTION 0 # Injection of CaCl2
  units  mmol/kgw
  temp  25.0
  pH    7.0  charge
  pe    12.5  O2(g) -0.68
  Ca    0.6
  Cl    1.2
SOLUTION 5 # Initial solution for column
  units  mmol/kgw
  temp  25.0
  pH    7.0  charge
  pe    12.5  O2(g) -0.68
  Na    1.0
  K     0.2
  N(5)  1.2
END

EXCHANGE 5
  -equilibrate 5
# 1.1e-4 au lieu de 1.1e-3 : car Porosité = 0.10
X 1.1e-4
END

SELECTED_OUTPUT
  -file      advect_Dummy.sel.prn
  -reset     false
  -totals    Na  Cl  K  Ca  X
  -molalities NO3- NH4+ NO2- NaX KX NH4X CaX2
  -water
  -pH
  -pe

USER_PUNCH
  -headings      Tot_X      Tot_Mol_X
  20 PUNCH      TOT("X"),  TOTMOLE("X")
END

```

Figure 47 – Transport avec échange ionique : Fichier PHREEQC.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc.dat ».

9.4.3. Le fichier des paramètres généraux de MARTHE

Le fichier des paramètres de MARTHE est semblable à celui des exemples précédents.

Il n'est pas nécessaire d'avoir de fichier « Numéro de zone d'initialisation de géochimie » puisque la composition initiale de la colonne est uniforme et que, dans le fichier PHREEQC, on a mis sa composition avec le plus grand numéro (« Solution 5 » et Exchange 5 »).

Il est nécessaire d'avoir un fichier « Liste de numéros de solutions chimiques » pour récupérer les concentrations des composants de la solution n°0 qui est injectée dans la première maille.

Le nom de ce fichier « Liste de numéros de solutions chimiques » peut être donné dans le fichier projet, ou bien dans le fichier des paramètres généraux, au paragraphe « Initialisation avant calculs ».

***** Initialisation avant calculs**

/LIS_SOLU_CHIM/FICHER N: Exchang_Ex11_Phreeqc_List_Solut.Li_solu

Ce fichier « Liste de numéros de solutions chimiques », de nom :
« Exchang_Ex11_Phreeqc_List_Solut.Li_solu » contient les 2 lignes suivantes :

Liste de Numéros Solutions chimiques initiales Phreeqc
0 5

(Le numéro 5 est mis uniquement pour vérification).

À l'issue de l'étape d'initialisation, le fichier « nomchim.txt » indique qu'il y a :

- 9 composants : (H₂O, H, O, Charge) et n°5 à 9 : Ca, Cl, K, N et Na.
- 0 « minéral ».

On renomme le fichier obtenu : « List_Initial_Conc.prn » :

en « Exchang_Ex11_RM_3_List_Initial_Conc.prn » pour utiliser la « Solution n°0 », qui est dans la 1^{ère} colonne du fichier, comme « Concentration extérieure » du débit injecté dans la 1^{ère} maille.

9.4.4. Simulation pendant 86400 secondes

On crée automatiquement un « fichier de pas de temps », avec 120 pas de temps de 720 secondes (il y aura 5 sous-pas de calcul).

Dans ce fichier des pas de temps, au pas de temps n°0, on définit, avec le préprocesseur WinMarthe », la « Concentration Extérieure » du débit injecté dans la 1^{ère} maille (colonne n°1, ligne n°1, couche n°1 du maillage) :

/CONCEN_EXT/MAILLE/TOT= *; C= 1L= 1P= 1 V= 0;N: Exchang_Ex11_RM_3_List_Initial_Conc.prn
--

(Par défaut c'est la 1^{ère} colonne du fichier qui est utilisée, mais on aurait pu, avec le préprocesseur, sélectionner une autre colonne)

On lance alors les calculs dont les résultats sont illustrés sur les figures suivantes.

La Figure 48 montre l'évolution au cours du temps des concentrations des composants dans la dernière maille calculée avec MARTHE-PHREEQC-RM, comparée à la simulation obtenue avec PHREEQC et son module de transport 1D : on voit que les résultats sont quasi-identiques ce qui constitue une validation du couplage avec échange cationique.

La figure montre que le Chlore, qui est un composant conservatif, arrive à l'extrémité après 1 volume de pores (8 h = 28800 s). Le Sodium (Na) initialement présent dans la colonne

s'échange avec le Calcium entrant, et est relargué tant que l'échangeur contient du Sodium. Le milieu de la courbe de percée du sodium se produit à environ 1.5 volumes de pores (43200 s).

Comme le Potassium (K) s'échange plus fortement que le Sodium (à cause de la plus grande valeur du log K dans la réaction d'échange), il est libéré après le Sodium. Lorsque tout le Potassium a été libéré, la concentration en Calcium augmente alors jusqu'à sa concentration dans le fluide entrant.

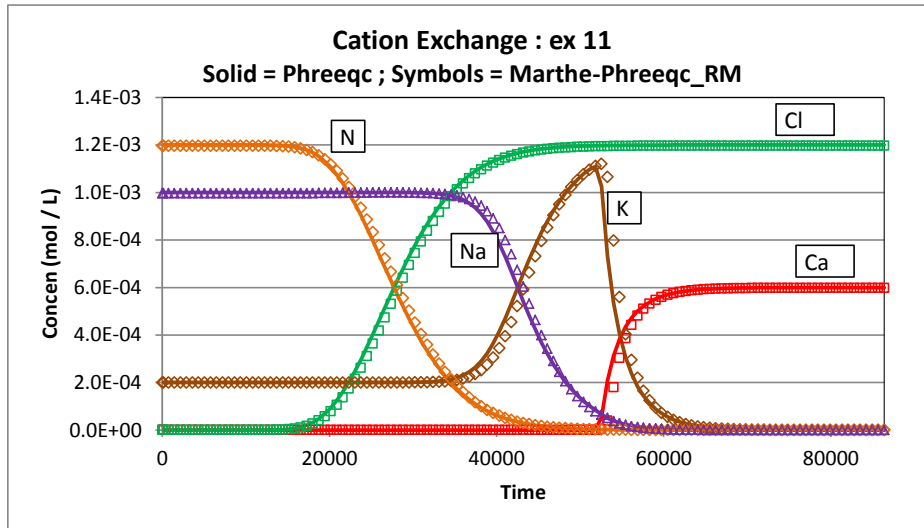


Figure 48 – Transport avec échange :
Évolution de la concentration des composants dans la maille aval.
(Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).

La Figure 49 montre l'évolution des concentrations des espèces chimiques NO_3^- , NaX , KX , CaX_2 , également comparée avec la simulation avec PHREEQC. La Figure 50 montre l'évolution au cours du temps du profil de concentration en Potassium dans la colonne. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec PHREEQC.

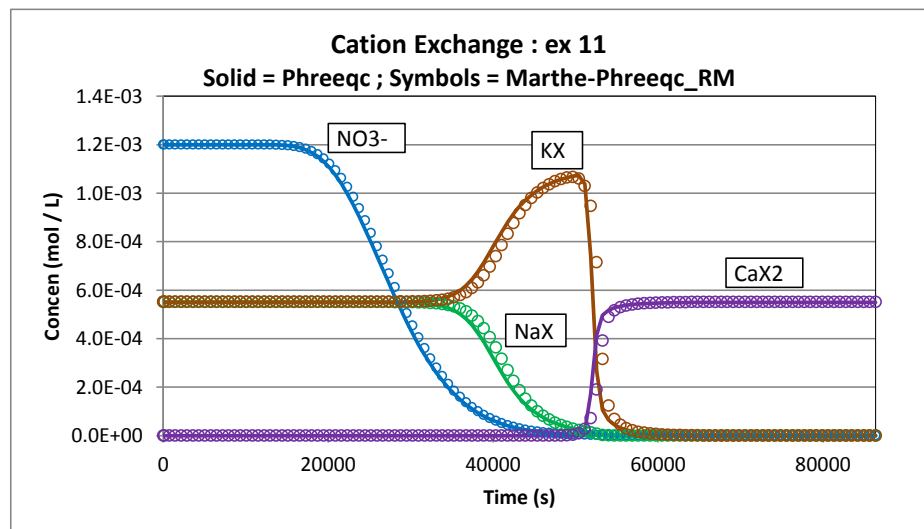


Figure 49 – Transport avec échange :
Évolution de la concentration des composés dans la maille aval.
(Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).

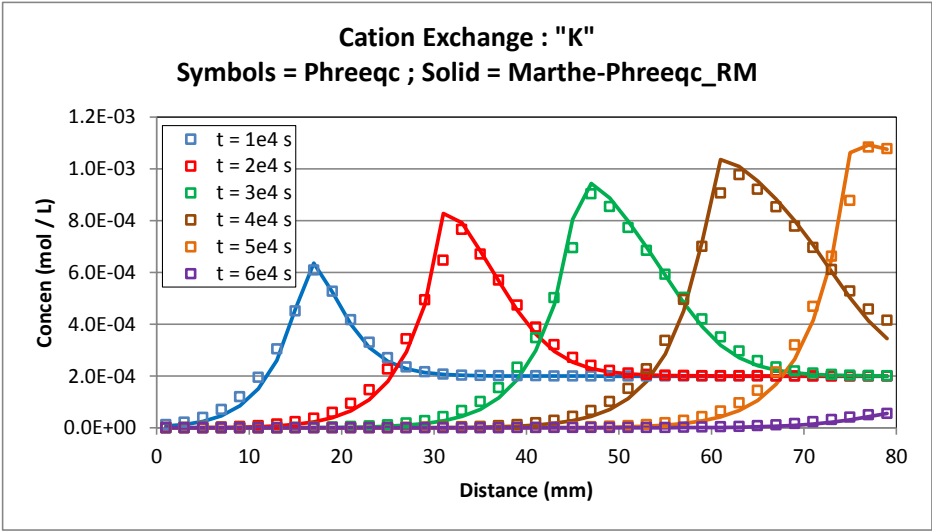


Figure 50 – Transport avec échange : Évolution du profil de concentration en Potassium. (Trait = MARTHE-PHREEQC-RM ; Symboles = PHREEQC).

9.5. Oxydation de la Pyrite

Cet exemple est relatif aux réactions chimiques irréversibles avec plusieurs minéraux qui se dissolvent ou précipitent sous une pression partielle de « CO₂(g) » déclarée dans le bloc « Equilibrium_Phases »

Pour MARTHE le « CO₂(g) » est traité comme une « phase minérale ».

L'intérêt de cet exemple est :

- D'illustrer la prise en compte de plusieurs minéraux et de gaz « CO₂(g) »
- De montrer comment introduire un flux massique de composants.
- De donner un exemple sans écoulement, avec uniquement de la diffusion moléculaire.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet : « Oxygen_Pyrite_100_Mail_RM_4.rma ».

Le schéma géochimique provient de l'exemple n°5 du manuel d'utilisation de PHREEQC version 3 (Parkhurst, et Appelo, 2013), dont nous avons extrait la description qui suit :

Il s'agit de la modélisation de l'oxydation de la pyrite. De l'oxygène (O₂) et du NaCl sont ajoutés de manière irréversible à l'eau pure. La proportion relative d'O₂ et de NaCl dans la réaction irréversible est de 1.0 à 0.5. La Pyrite, la Calcite, et la Goethite sont autorisés à se dissoudre à l'équilibre, et la pression partielle du dioxyde de carbone « CO₂ » est maintenue à 10^{-3.5} (pression partielle dans l'atmosphère). En outre, le Gypse est autorisé à précipiter s'il devient sursaturé.

Par défaut : il y a initialement 10 moles de Pyrite, de Goethite, de Calcite et de CO₂ dans la phase d'« phase assemblage pur » (« Equilibrium_Phases »), mais il y a 0 mole de Gypse. Le Gypse peut précipiter si la solution devient sursaturée ; il ne peut pas se dissoudre initialement car il ne fait pas partie du cortège minéralogique (0 mole).

Comme on modélise un domaine avec une porosité égale à 0.10, il faut mettre initialement uniquement 1 mole par L de terrain dans le bloc « Equilibrium_Phases » et ne pas omettre cette valeur.

On simule une colonne de 2.50 mètres de longueur, avec des limites étanches à chaque extrémité, donc sans vitesse. Elle est initialement saturée d'eau pure à pH=7. Dans la maille de la limite de gauche on n'injecte pas de fluide, mais un flux massique de composants : O, Na et Cl. Le transport s'effectue uniquement par diffusion moléculaire

9.5.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 2.5 m de long, section de 1 m².
- Porosité = 10 %.
- Diffusion moléculaire = 10⁻⁹ m²/s.
- Dispersivité longitudinale = 0 m.
- Vitesse réelle = 0.
- Durée de la période simulée = 60 ans.
- Les composants sont injectés, sans flux de fluide, à l'extrémité gauche de la colonne.

Discrétisation :

- Maillage : 100 mailles de 0.025 m de large.
- Durée des pas de temps = 1 an
- Méthode de calcul du transport = Différences Finies

9.5.2. Le fichier PHREEQC

La Figure 51 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

```

TITLE Example 5.-  Add Oxygen,
                  Equilibrate with pyrite, calcite, and goethite.

SELECTED_OUTPUT
  -file  Oxygen_Pyrite_Inutilise.prn
# N.B. -reset false : Permet de retirer les colonnes :
#                               sim, state, soln, dist_x, time, step qui ne sont pas utilisées
  -reset false
  -pH
  -pe
  -si  Gypsum
  -equilibrium_phases  pyrite  goethite      calcite CO2(g)      gypsum
  -water

SOLUTION 1 Pure Water
  -units      mol/kgw
  pH          7.0
  temp       25.0
#
#           On ajoute un peu de Na et de Cl
#           pour qu'ils soient dans la liste des Composants
#           Car on va rajouter un flux de Na et de Cl (ainsi que d'Oxygène)
#           Il faut en mettre au moins : 1.e-25 mol/kgw
#           (1.e-26 mol/kgw => trop peu => ignoré)
  Na         1.e-25
  Cl         1.e-25

EQUILIBRIUM_PHASES 1
#           On met explicitement : 1 mol (par L de terrain)
  Pyrite     0.0  1
  Goethite   0.0  1
  Calcite    0.0  1
  CO2(g)     -3.5  1
  Gypsum     0.0  0.0

END

```

Figure 51 – Oxydation de la Pyrite : Fichier PHREEQC.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc_2011.dat ».

9.5.3. Simulation pendant 60 ans avec introduction d'Oxygène et de NaCl

L'initialisation donne les composants : (H₂O, H, O, Charge) et n°5 à 10 : C, Ca, Cl, Fe, Na, Si, et les 5 « minéraux » « Equilibrium_Phases » : Calcite, CO₂(g), Goethite, Gypsum et Pyrite.

On choisit d'injecter dans la 1^{ère} maille, à partir du 2^{ème} pas de temps, jusqu'à la fin de la simulation :

- 10 moles par unité de temps de Na (composant n°9) et Cl (composant n°7)
- 20 moles par unité de temps de « O » (composant n°3). On injecte 2 fois plus de « O » ce qui correspond à O₂.

Avec le préprocesseur, on introduit au pas de temps n°2 ces « Flux Massiques », ce qui correspond aux lignes suivantes dans le fichier des « pas de temps » :

```
/QMASS_CONC/MAILLE/TOT= 9; C= 1L= 1P= 1V= 10;N:
/QMASS_CONC/MAILLE/TOT= 7; C= 1L= 1P= 1V= 10;N:
/QMASS_CONC/MAILLE/TOT= 3; C= 1L= 1P= 1V= 20;N:
```

On aurait pu également introduire, à chaque pas de temps, un Dirac de 10 moles de « Na » et de « Cl », et de 20 moles de « O ». Le plus simple est alors d'affecter au pas de temps n°0, un fichier contenant les valeurs des Diracs pour le 60 pas de temps :

```
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 9; C= 1L= 1P= 1V= *;N:
File= Oxygen_Pyrite_RM_4_Final_Dirac_10_Moles.prn
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 7; C= 1L= 1P= 1V= *;N:
File= Oxygen_Pyrite_RM_4_Final_Dirac_10_Moles.prn
/MASS_CONCEN/MAILLE/TOT= 3; C= 1L= 1P= 1V= *;N:
File= Oxygen_Pyrite_RM_4_Final_Dirac_20_Moles.prn
```

Le fichier « Oxygen_Pyrite_RM_4_Final_Dirac_10_Moles.prn » comportant 60 lignes, 1 par pas de temps, avec la valeur « 10 » moles sur chaque ligne, et le fichier « ...Dirac_20_Moles.prn » contenant la valeur « 20 » moles sur chaque ligne.

Les Figure 52 et Figure 53 montrent les résultats obtenus dont l'interprétation ci-dessous est donnée par Parkhurst, et Appelo (2013) :

Avant d'ajouter de l'oxygène et du chlorure de sodium au système, une petite quantité de Calcite et de CO₂ se dissout, et des traces de Pyrite et Goethite réagissent ; le pH est égal à 8.27, le pe est faible (-4,94) en raison de l'équilibre avec la Pyrite, et le Gypse est sous-saturé de 6 ordres de grandeur (indice de saturation -6.13). Quand on ajoute de l'oxygène et du chlorure de sodium, la Pyrite s'oxyde, et la Goethite, étant relativement insoluble, précipite. Cette réaction génère de l'acide sulfurique, diminue le pH, augmente légèrement le pe et provoque la dissolution de la Calcite et la libération de CO₂. Très rapidement le Gypse atteint la saturation et commence à précipiter.

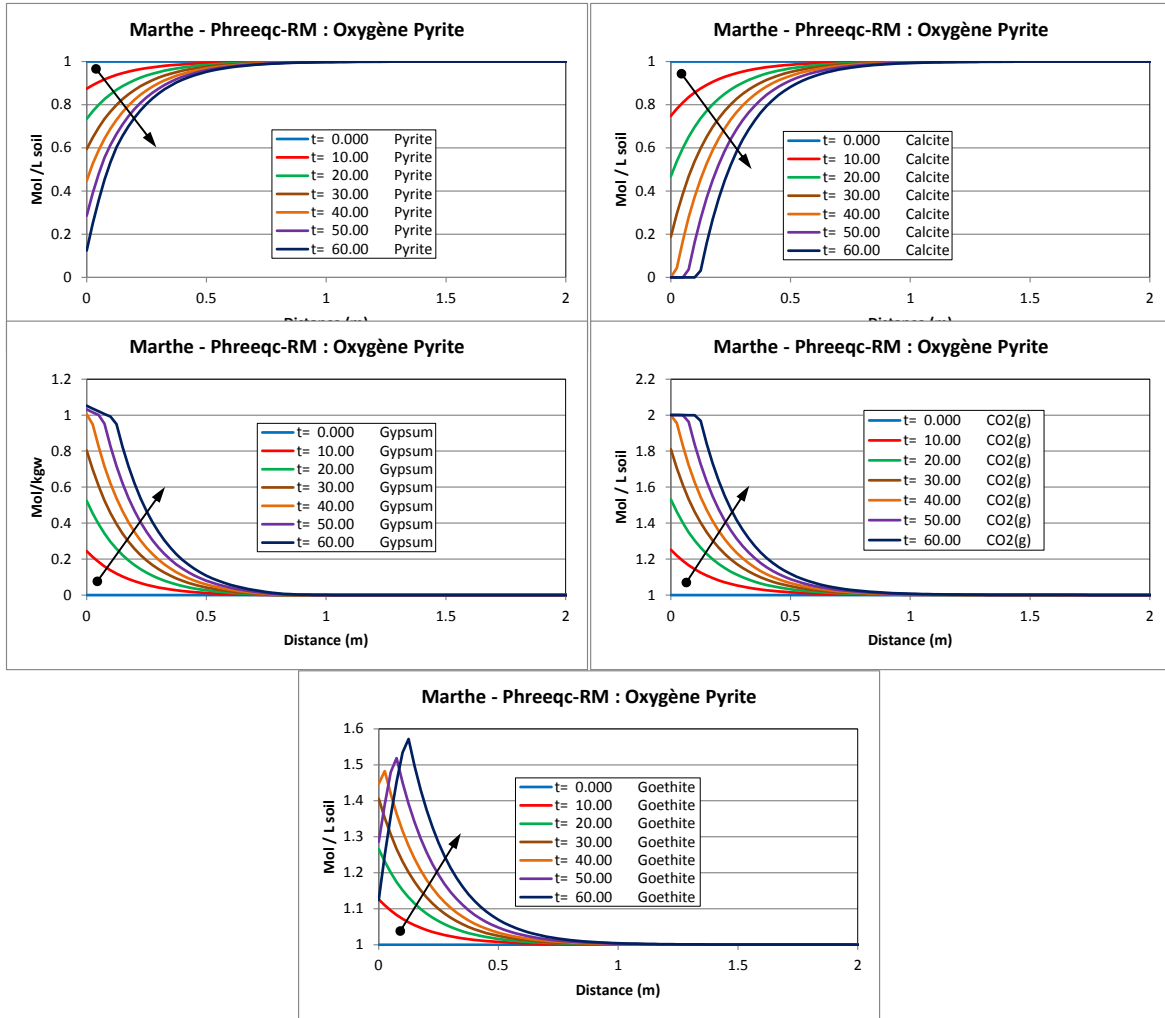
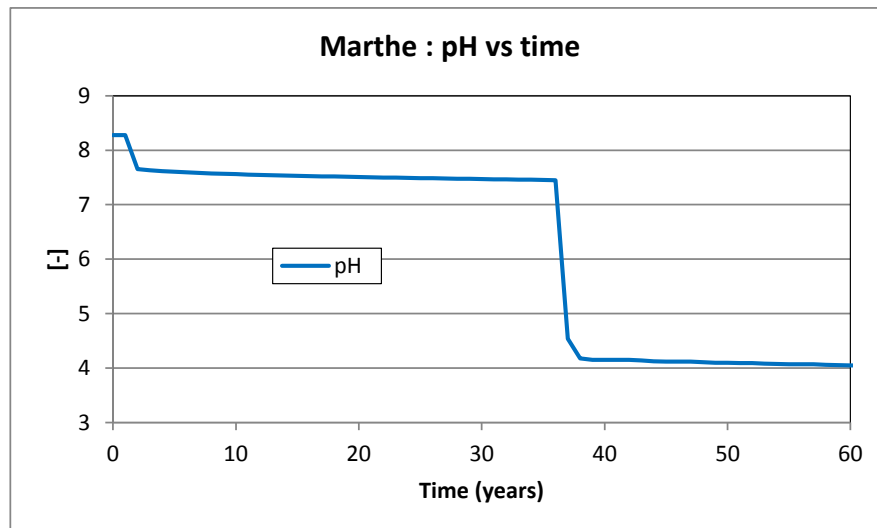
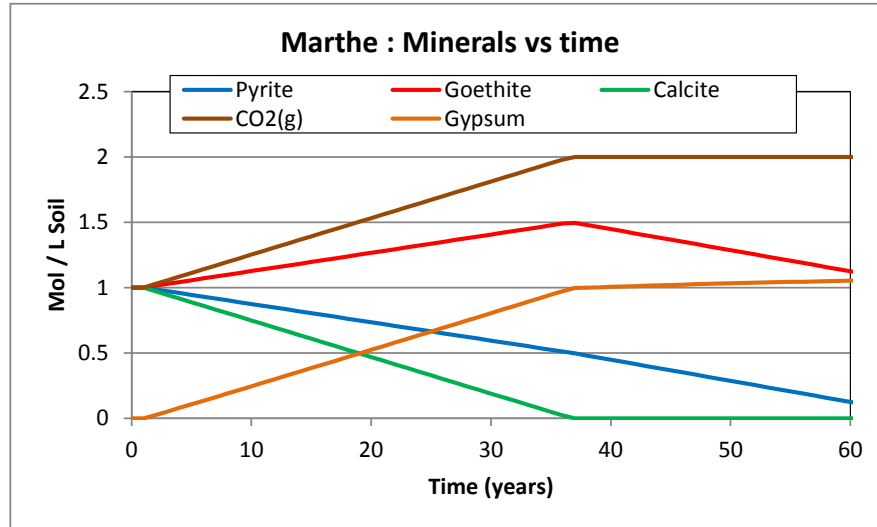


Figure 52 – Oxydation de la Pyrite : Évolution des profils de concentration des minéraux.
 La Pyrite et la Calcite se dissolvent. La Goethite précipite. Le Gypse apparait.
 La concentration du CO2 augmente à cause de la dissolution de la Calcite.



*Figure 53 – Oxydation de la Pyrite :
Évolution de la concentration des minéraux et du pH dans la première maille.
La Pyrite et la Calcite se dissolvent. La Goethite précipite. Le Gypse apparait.
La concentration du CO2 augmente.*

9.6. Oxydation avec cinétique d'oxydation du fer

Cet exemple fait intervenir 2 états de valence du fer. Il montre comment prendre en compte avec MARTHE-PHREEQC-RM la cinétique de l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans l'eau dans un cas complexe.

Le schéma géochimique provient de l'exemple n°9 du manuel d'utilisation de PHREEQC version 3 (Parkhurst, et Appelo, 2013), auquel est renvoyé le lecteur.

Quand le pH est supérieur à 7.0, le temps nécessaire à l'oxydation complète du fer ferreux est rapide dans une solution aérée. Cependant, le Fe^{3+} se combine avec des radicaux OH^- , et peut également précipiter sous forme d'OxyHydroxydes de fer, de sorte que le pH diminue au cours de l'oxydation. Comme la vitesse de réaction est une fonction quadratique de l'activité OH^- , le taux d'oxydation diminue rapidement quand le pH diminue.

Pour illustrer le couplage on a modifié l'exemple. On considère la réaction théorique, dans une colonne initialement privée d'oxygène qui contient du Fe^{2+} . On injecte à la limite amont une solution contenant du Fe^{2+} mais avec un « pe » égal à 10 en relation avec de l'oxygène gazeux. On observe alors l'oxydation progressive du Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Cet exemple est référencé sous le nom de projet : « Fe_Goeth_ex9_Phreeqc_RM_2.rma ».

9.6.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 10 m de long, section de 1 m².
- Porosité = 0.1 %.
- Dispersivité longitudinale = 0 m
- Vitesse réelle = 10 cm/j
- Durée de la période simulée = 1 jour (86400 s)
- L'eau est injectée à l'extrémité gauche de la colonne (x = 0).

Discrétisation :

- Maillage : 100 mailles de 10 cm de large.
- Durée des pas de temps = 0.2 j (2 j avec 10 sous-pas, après 6 pas de temps fins)
- Nombre de Courant = 0.2
- Méthode de calcul du transport = Différences Finies
- Vitesse de Darcy = 10⁻³ m³/j

Composition initiale :

La solution à pH = 7.0 contient : 10 mmol/kgw de NaCl et 0.1 mmol/kgw de FeCl_2 .

Elle est au contact avec l'air de l'atmosphère.

9.6.2. Quelques extraits du fichier PHREEQC

La Figure 54 et la Figure 55 reproduisent quelques extraits du « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

```

TITLE Example 9.- Kinetically controlled oxidation of ferrous iron.
                    Decoupled valence states of iron.

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Fe_di      Fe_di+2      0.0   Fe_di      55.847
Fe_tri     Fe_tri+3     0.0   Fe_tri     55.847

SOLUTION_SPECIES
Fe_di+2 = Fe_di+2
          log_k  0.0
Fe_tri+3 = Fe_tri+3
          log_k  0.0
# [... Many lines ...]

PHASES
Goethite
          Fe_triOOH + 3 H+ = Fe_tri+3 + 2 H2O
          log_k  -1.0
END

SOLUTION 0 # Solution injectée en contact avec l'Oxygène ; (Avec Fe_di)
-units mol/kgw
pH      7.0
pe      10.0   O2(g)  -0.67
Fe_di   0.1e-3
Na      10.e-3
Cl      10.e-3 charge

SOLUTION 1 Solution initiale : Eau pure avec Fe_di : Sans contact avec O2(g)
-units mol/kgw
pH      7.0
Fe_di   0.1e-3
Na      10.e-3
Cl      10.e-3 charge

RATES
          Fe_di_ox
-start
  10 Fe_di = TOT("Fe_di")
  20 if (Fe_di <= 0) then goto 200
  30 p_o2 = 10^(SI("O2(g)"))
#      On multiplie le nombre de moles par le volume de solution : SOLN_VOL
#      (ou bien éventuellement par la masse d'eau : TOT("water"))
  40 moles = SOLN_VOL * (2.91e-9 + 1.33e12 * (ACT("OH-"))^2 * p_o2) * Fe_di * TIME
  200 SAVE moles
-end

KINETICS 1
Fe_di_ox
          -formula      Fe_di  -1.0   Fe_tri  1.0
#      Porosité = 0.1 % => 1/1000 de litre de soluté par litre de terrain.
#      => 1/1000 mole au lieu 1 mole par défaut
          -m0      1e-3

END

```

Figure 54 – Oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} : Extraits du fichier PHREEQC.

```

SELECTED_OUTPUT
  -reset false
  -file Fe_Goeth_ex9_Unused.prn
  -pH
  -pe
  -eq Goethite O2(g)
  -kin Fe_di_ox
END

```

Figure 55 – Oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} : Extraits du fichier PHREEQC (suite).

Le bloc « Solution 0 » définit la composition de la solution injectée :

- 10 mmol/kgw de chlorure de sodium
- 0.1 mmol/kgw de fer ferreux (Fe_di)
- Équilibre avec l'oxygène atmosphérique : \log_{10} (pression partielle) = -0.67

Le bloc « Solution 1 » définit la composition de la solution initiale :

- 10 mmol/kgw de chlorure de sodium
- 0.1 mmol/kgw de fer ferreux (Fe_di)
- Pas d'équilibre avec l'oxygène atmosphérique.

Les modifications à apporter, par rapport à un « fichier PHREEQC » relatif à un bécher, c'est-à-dire par défaut à 1 kgw, sont les suivantes :

- Dans les éventuels blocs « Equilibrium_Phases » : multiplier par la porosité les nombre de moles, pour les transformer en « moles par litre de terrain ».
- Dans les blocs « Kinetics » : multiplier par la porosité les nombre initiaux de moles « -m0 », pour les transformer en « moles par litre de terrain ».
- Dans les blocs « Rates » : multiplier par « SOLN_VOL » les taux de réaction (après « moles = »), s'ils sont définis pour 1 litre de solution.
- Dans les blocs « Exchange », etc. : transformer les « moles » en « moles par litre de terrain ».
- Si nécessaire, si la porosité est faible, diminuer la « tolérance de convergence » des minéraux, qui est par défaut égale à 10^{-8} . Par exemple pour diminuer la tolérance à 10^{-9} , il faut rajouter la ligne « -tol 1e-9 » dans le paragraphe « Kinetics ».

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc.dat ».

9.6.3. Simulation pendant 150 jours

L'initialisation donne :

- Les composants : (H2O, H, O, Charge) et n°5 à 8 : Cl, Fe_di, Fe_tri, Na
- Le « minéral » « Kinetics » : Fe_di_ox.

À partir du pas de temps n°1, on injecte dans la 1^{ère} maille, la solution oxygénée contenant du Fe²⁺. Cette application théorique montre l'apparition progressive de Fe³⁺, obtenu par oxydation, à mesure que l'eau oxygénée se propage dans la colonne.

Les Figure 56 à Figure 58 montrent respectivement l'évolution du Fe²⁺ et du Fe³⁺, du « pe » et du pH à différentes distances. La Figure 59 montre les profils du Fe²⁺ et du Fe³⁺ à différentes dates.

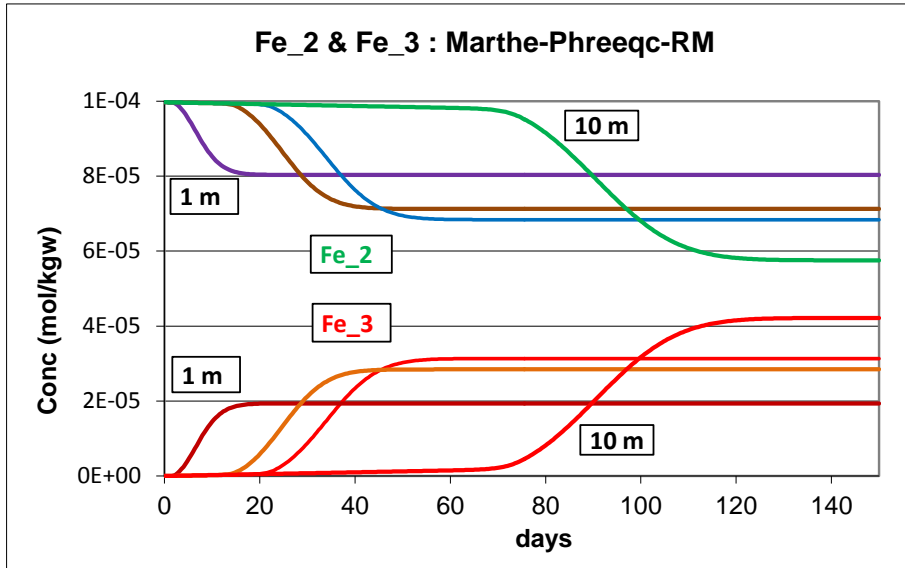


Figure 56 – Oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ : Évolution du Fe²⁺ et du Fe³⁺ en fonction de la distance.

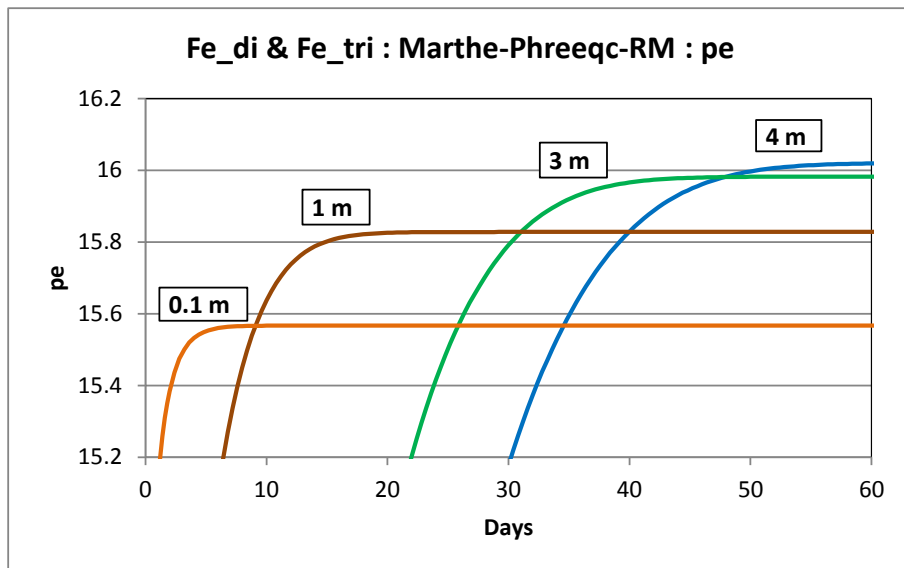


Figure 57 – Oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ : Évolution du « pe » en fonction de la distance.

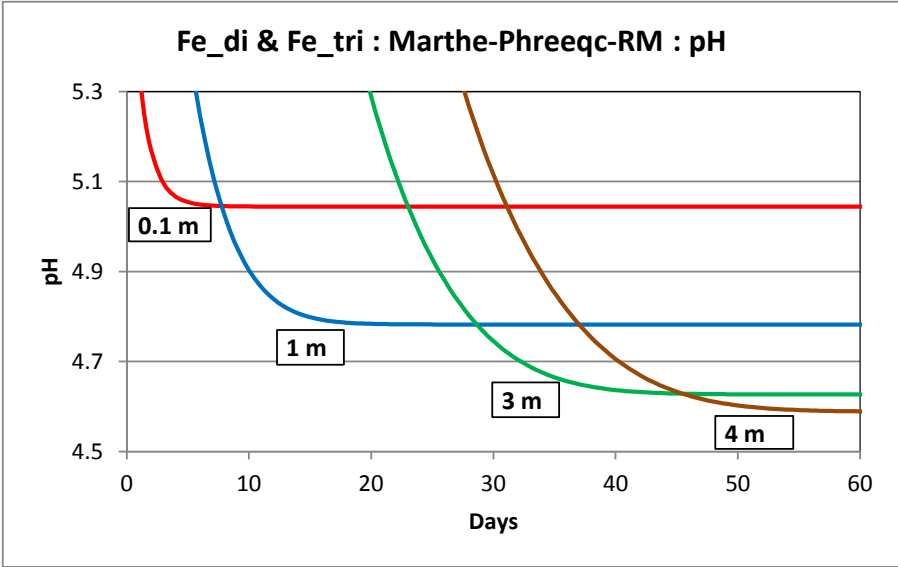


Figure 58 – Oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ : Évolution du pH en fonction de la distance.

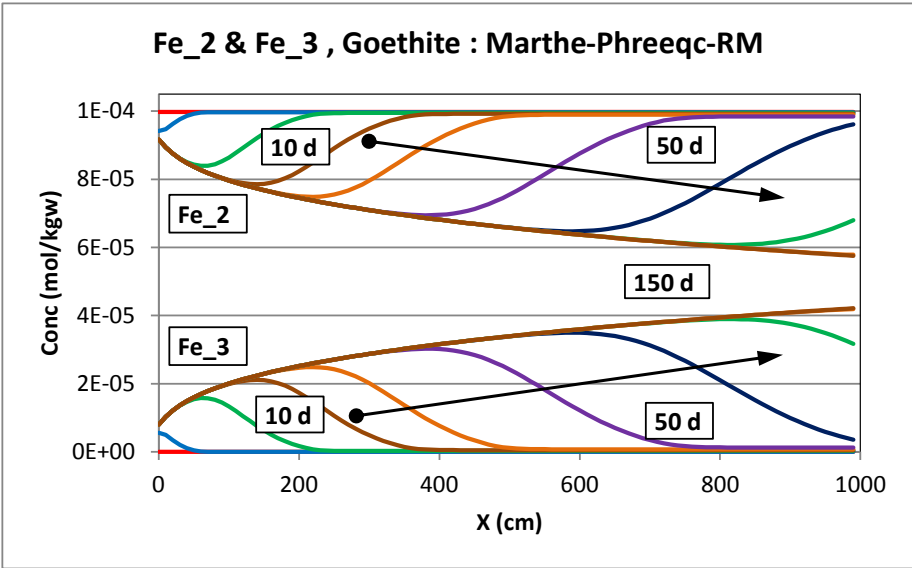


Figure 59 – Oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ : Profils du Fe²⁺ et du Fe³⁺ à différentes dates.

9.7. Bioégradation aérobie du Xylène avec augmentation de la biomasse

Cet exemple avec cinétique est relatif à la biodégradation aérobie du Xylène avec prise en compte de la croissance bactérienne (augmentation de la biomasse). C'est une adaptation avec écoulement en 2D radial d'un exemple de dégradation du Xylène dans un bécher, sans transport, décrit par Appelo and Postma (2005), auquel est renvoyé le lecteur. Il est décrit sur le site :

<http://www.hydrochemistry.eu/exmpls/xylene.html> . Le fichier PHREEQC de référence, relatif à un bécher est : « ex_10_8.phr ». Il peut être téléchargé sur ce site.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet : « Xylene_Phreeqc_RM_4.rma ».

9.7.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Géométrie et paramètres :

- Maillage : 101 colonnes x 101 lignes x 1 couche = 10201 mailles
- Dimension des mailles : mailles carrées de 4 cm de côté.
⇒ Domaine de -202 à +202 cm dans les 2 directions : soit environ 4 m x 4 m.
- Épaisseur = 1 mètre.
- Perméabilité = 1 cm/jour
- Porosité = 10 %
- Dispersivité longitudinale = 0.2 m
- Pas de temps = 0.1 jour
- Débit d'injection = $6.4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{J}$ dans la maille centrale (colonne n°51, ligne n°51)

(Vitesse réelle : de $3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ près du point d'injection, à 10^{-7} m/s près de la limite, soit une vitesse de 2.6 m/jour à $8.6 \cdot 10^{-3} \text{ m/jour}$)

Conditions initiales :

- Initialement : Pas de xylène
- Masse initiale de biomasse = $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ de terrain (soit $7.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/kgw}$)

Conditions aux limites :

Injection d'une solution contenant 8.6 mg/kgw de Xylène ($8.113 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kgw}$).

9.7.2. Adaptations du fichier PHREEQC

Pour réaliser la simulation avec cinétique il faut adapter le fichier PHREEQC de référence de la manière suivante :

- Retirer les références aux pas de temps de réaction : supprimer les mots clé de type « -steps 0.6e6 in 50 »
- Transformer les masses initiales « m0 » des blocs « Kinetics » pour les exprimer en « mole par L de terrain » au lieu de « mole ». Dans cet exemple il faut donc les multiplier par 0.10 puisque la porosité est égale à 0.10 : ceci s'applique à la masse initiale de biomasse.
- Vérifier que dans le bloc « Rates », les expressions des taux de réactions cinétiques ne font pas apparaître des « moles » relatives à une masse d'eau de 1 kg, sinon adapter les constantes en prenant en compte la masse d'eau réelle dans 1 L de terrain.
- Réduire la « tolérance relative » de résolution chimique, puisque les quantités de minéraux sont plus faibles. Par défaut la tolérance est égale à 10^{-8} . Il faudrait la fixer au minimum

à 10^{-9} . Pour avoir des résultats précis on l'a fixée à 10^{-10} pour chaque minéral. Pour cela on a rajouté la ligne « -tol 1e-10 » dans le bloc « Kinetics ».

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « phreeqc.dat ».

9.7.3. Calcul pendant 7 jours

Le transport de soluté est calculé par MARTHE avec la méthode des Différences Finies.

Le calcul est réalisé pendant une durée totale de 7 jours, avec 70 pas de temps de 0.1 jour.

La concentration en Xylène augmente rapidement au puits d'injection. Quand le Xylène atteint une concentration significative : il se dégrade complètement pour nourrir la biomasse celle-ci augmentant linéairement. La Figure 60 montre la concentration en xylène après 2.5 jours, 5 jours et après 7 jours.

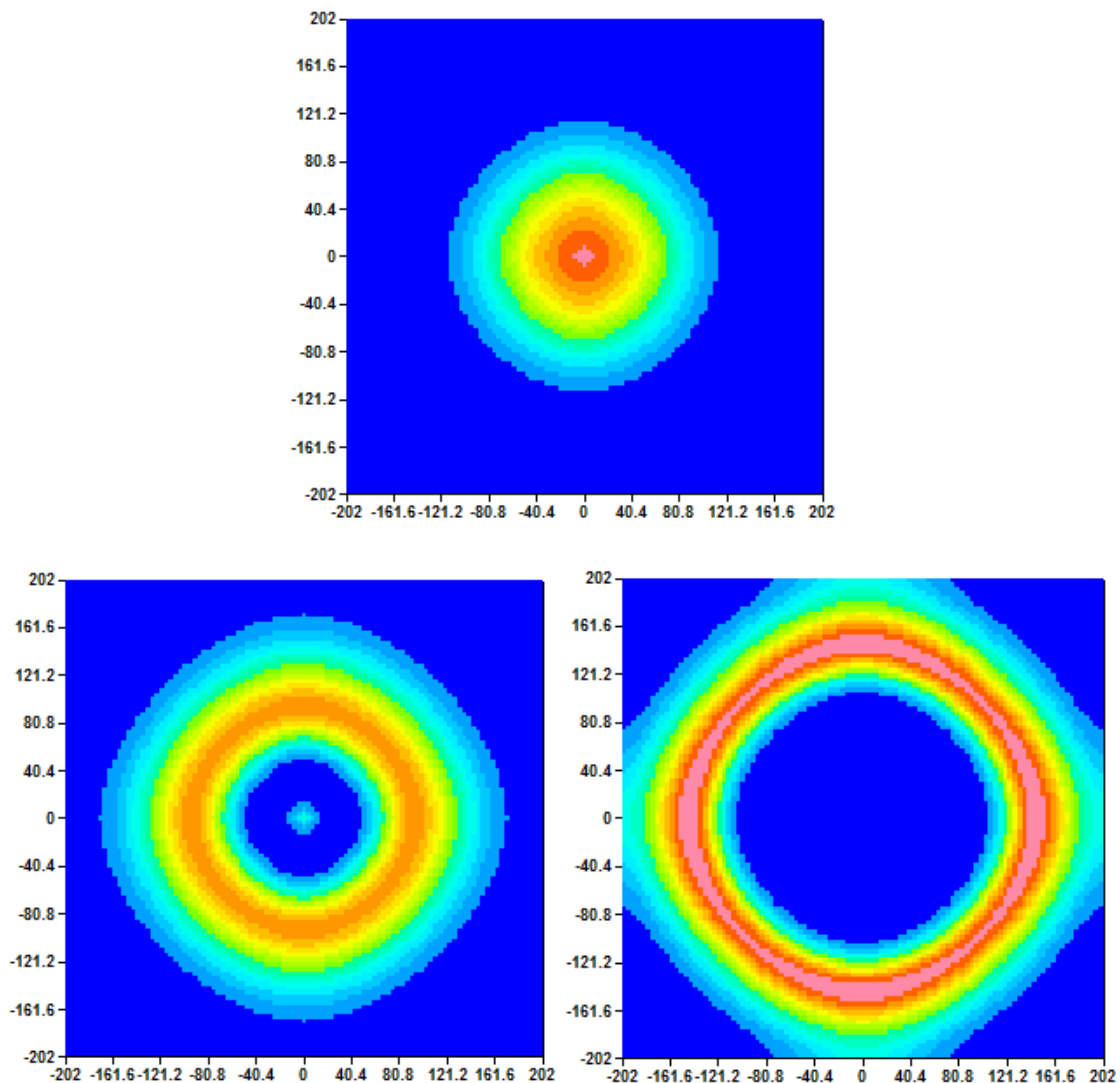


Figure 60 – Concentration en Xylène après 2.5 jours (en haut), après 5 jours et 7 jours (en bas).
(Les échelles de couleur des 3 dessins sont différentes).

La concentration en Xylène augmente d'abord fortement au centre par l'injection ($t = 2.5$ jours). Comme la biomasse augmente, elle décroît ensuite plus rapidement malgré l'injection ($t = 5$ jours, Figure 61) car la dégradation est alors plus rapide que l'apport. À partir de 7 jours il n'y a plus de Xylène dans un rayon de 100 cm car tout le Xylène a été consommé par la biomasse. La Figure 62 montre le profil Ouest - Est de concentration après 5 jours et après 7 jours.

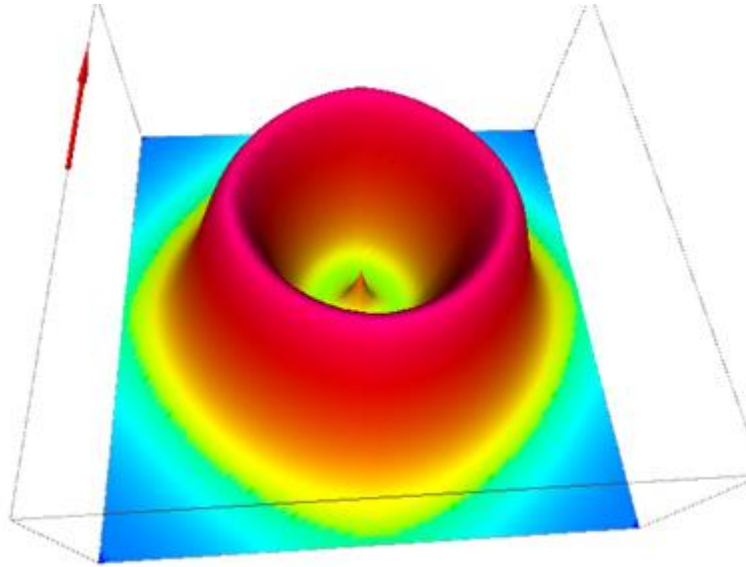


Figure 61 – Concentration en Xylène après 5 jours.

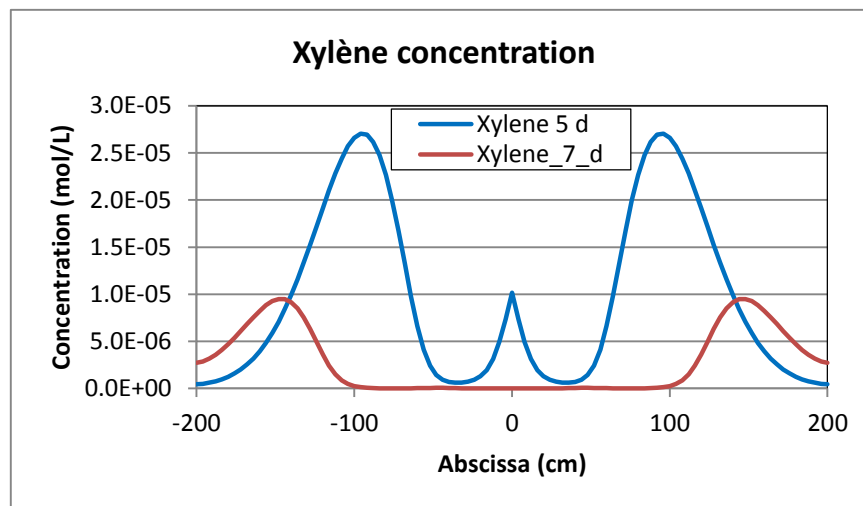


Figure 62 – Profil Ouest - Est de la concentration en Xylène après 5 jours et 7 jours. On remarque un effet d'anneau.

9.8. Écoulement d'eau de mer avec évaporation progressive

Il s'agit d'un écoulement d'eau de mer dans une bande de terrain, ou dans une colonne, soumise à une évaporation sur une partie du domaine. C'est une adaptation d'un exemple d'évaporation d'eau de mer dans un bécher, sans transport, décrit par Appelo and Postma (2005) :

http://www.hydrochemistry.eu/exmpls/sea_evap.html (Accédé le 09/12/2015)

L'eau de mer initialement dans l'aquifère, et l'eau de mer entrant par la limite amont, ont toutes les deux la composition de celle de la Mer Noire. L'évaporation de la solution prélève uniquement de l'eau H₂O, ce qui provoque une augmentation progressive des concentrations. Des minéraux et des sels précipitent alors. La série de sels qui précipitent lors de l'évaporation de l'eau de mer peut être calculée en utilisant les équations de Pitzer adaptées pour calculer les « activités » pour une telle salinité. Les calculs permettent également d'obtenir la densité (masse volumique) de la solution.

L'intérêt de cette application est de montrer :

- La possibilité de simuler du transport réactif dans un système soumis à l'évaporation.
- L'utilisation des activités calculées par les équations de Pitzer.
- La possibilité de calculer la densité de la solution.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet « Sea_Evap_50_Mail_RM_1.rma ».

9.8.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Une bande de terrain horizontale de 51 mètres de long, non saturée en eau, contient initialement de l'eau de mer ayant la composition de la Mer Noire. Elle reçoit un flux d'eau de mer de même composition par sa limite de gauche. Elle est soumise à une évaporation uniquement sur les 31 premiers mètres. Cette évaporation concentre la solution ce qui amène à une précipitation de Calcite, de Gypse et de Halite (NaCl).

Géométrie et paramètres :

- Dimension de la colonne = 51 m de long, section de 1 m².
- Largeur de la colonne = 1 m
- Altitude du substratum = 0 m
- Porosité = 10 %.
- Coefficient d'emménagement libre = 10 %
- Dispersivité longitudinale = 1 m
- Durée de la période simulée = 2000 jours.
- Écoulement en régime permanent de la gauche vers la droite
- L'eau rentre par l'extrémité gauche de la colonne (x = 0).
- Charge hydraulique imposée dans la maille n°1 = 1 mètre (au-dessus du substratum)
- Évaporation = 10 mm/jour sur les premiers 32 mètres (mailles n°2 à 25) soit un débit prélevé de 0.31 m³/jour.
- Débit sortant, prélevé dans la maille de droite n°51 = 7.6 10⁻³ m³/jour.
- Le débit entrant dans la maille n°1 est donc égal à 0.31 + 7.6 10⁻³ = 0.3176 m³/jour.

Discrétisation :

- Maillage : 51 mailles de largeurs variables :
 - De $x=0$ à $x = 28$ m (colonnes n°1 à n°9) : maillage grossier : $dx = 0.6$ à 8 m.
 - De $x = 28$ à $x = 35.25$ m (colonnes n°10 à n°38) : maillage fin : $dx = 0.25$ m
- Durée des pas de temps. Elle est variable :
 - De 0 à 78 j : $dt = 1$ jour.
 - De 78 j à 200 j : $dt = 10$ jours.
 - De 200 j à 2000 j : $dt = 50$ jours.
- Méthode de calcul du transport = Différences Finies
- Nombre de Péclet numérique = 0.25 dans la partie à maillage fin

9.8.2. Le fichier PHREEQC

La Figure 63 reproduit le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

Il y a 12 phases dans le bloc « Equilibrium_Phases » : 11 minéraux et le CO_2 gazeux qui correspond à la pression atmosphérique (pression partielle = $10^{-3.5}$ atmosphère, soit 0.032 %).

Pour calculer les réactions géochimiques dans une solution saline très concentrée (haute force ionique) au-delà du domaine d'application de la théorie de Debye-Hückel, les « activités » des espèces chimiques doivent être calculées suivant le modèle de Pitzer. Il faut utiliser le fichier « base de données thermodynamique » de Pitzer. Pour les calculs nous avons utilisé le fichier « Pitzer.dat » dans sa version de janvier 2014 : « Pitzer_2014_Janv_09.dat ».

```

# Évaporation d'eau de mer : Black Sea. Il faut utiliser une « Database » de Pitzer
DATABASE Pitzer_2014_Janv_09.dat # (non utilisée)

SELECTED_OUTPUT
  -reset false
  -file sea_evap_Ref_unused.prn
  -pH
  -water
  -Ionic_Strength
  -Alkalinity
  -tot Br Na K Mg Ca Cl Alkalinity S(6)
  -si CO2(g) Calcite Gypsum Anhydrite Glauberite Polyhalite
  -si Epsomite Kieserite Hexahydrite Halite Bischofite Carnallite
  -equ CO2(g) Calcite Gypsum Anhydrite Glauberite Polyhalite
  -equ Epsomite Kieserite Hexahydrite Halite Bischofite Carnallite

USER_PUNCH
  -headings water_Moles Rho Mu
  20 TOTMOLE("water")
  30 PUNCH RHO MU

SOLUTION 1 # Concentrations in mmol/kgw (default, because no "-units mol/kgw")
  pH 8.22
  Na 485
  K 10.6
  Mg 55.1
  Ca 10.7
  Cl 566
  Alkalinity 2.4
  S(6) 29.3
  Br 1e-6 # Br is used as tracer for evaporation

EQUILIBRIUM_PHASES
  # carbonates
  CO2(g) -3.5 10
  Calcite 0 0
  # sulfates
  Gypsum 0 0
  Anhydrite 0 0
  Glauberite 0 0
  Polyhalite 0 0
  Epsomite 0 0
  Kieserite 0 0
  Hexahydrite 0 0
  # chlorides
  Halite 0 0
  Bischofite 0 0
  Carnallite 0 0

END

```

Figure 63 – Évaporation d'eau de la mer Noire : Fichier PHREEQC (<http://www.hydrochemistry.eu/>).

9.8.3. Extraits du fichier des paramètres généraux de MARTHE

```

*** Contrôle de la Résolution Hydrodynamique ***
    20 =Nombre maximal d'itérations pour le pas de temps n°0 (régime permanent initial)
    1e-9 =Variation moyenne de charge entre 2 itérations pour convergence
    0.5 =Coefficient de sous-relaxation des calculs
    Perman =Régime de l'Hydrodynamique [0=Transitoire ; 1=Permanent]
    0.2 =Saturation en eau minimale (%) si dénoyage en schéma Pseudo-Zns [Déf => 1%]
    0.2 =Saturation en eau minimale (%) pour la limitation des pompages

*** Unités des données ***
    m/J =Unité de Perméabilité des aquifères en m/s (ou m2)
    m3/J =Unité de Débit en m3/s (ou kg/s si Gaz)
    % =Unité de coefficient d'Emmagasinement Libre en [-]
    Jou =Unité de Durée Hydroclimatique (seconde, minute, heure, jour, etc.)
    Jou =Unité de Temps (des Pas de temps de modèle) (seconde, minute, etc.)
    % =Unité de Porosité = Teneur en eau en [-] [% si en %]

*** Couplage et Transport Concentration, Chaleur, Salinité ***
    DF =Méthode de Transport [0=Diff_Finies ; 2=Caractéristiques=MOC ; 3=TVD]
    1 =Dispersivité Longitudinale (m) [* = Spatialisée]

*** Température , effets Thermiques ***
    25 =Température de référence [Viscosité, Gaz, Chimie, Dégradat.] [Déf=0 => 20°C]

*** Concentration et Trajectoires ***
    1 =Calcul de la Concentration
    1e-18 =Variation moyenne de Concentration entre 2 itérations pour convergence
    Transit=Régime du Transport de Concentration [0=Transitoire ; 1=Permanent]

*** Géochimie ***
    1 =Calcul d'Interactions Chimiques [0=Non ; 1=Oui ; -1=Uniquement Initialisation]
    0 =Élément Chimique 'H2O' Non Transporté [Déf = 0 => Transporté]
    * =Spéciation Initiale [0=Non ; -1=Prem maille ; N=Maille n°N ; *=Toutes les mailles]
Phreeqc =Moteur géochimique [1=SCS ; 2=PHREEQC ; 3=TREACT]
    -1 =Seuil de variation de concentration pour déclencher les calculs de Chimie

*** Initialisation avant calculs ***
    /PERMEAB/GRILLE N: =20
    /H_TOPOGR/GRILLE N: =1.01
    /H_SUBSTRAT/GRILLE N: =0
    /RECHARGE/MAILLE C= 2:25 L= 1P= 1V= -10;
    /DEBIT/MAILLE C= 51L= 1P= 1V= -7.6e-3;
    /POROSITE/GRILLE N: =10
    /EMMAG_LIBR/GRILLE N: =10
    /EMMAG_CAPT/GRILLE N: =1e-7
    /CHARGE/GRILLE N: =1
    /CHARGE/MAILLE C= 1L= 1P= 1V= 1;
    /DEBIT/MAILLE C= 1L= 1P= 1V= 9999;

```

Figure 64 – Transport avec évaporation : Extraits du fichier des paramètres de MARTHE.

Le fichier des « Paramètres généraux » de MARTHE (Figure 64) montre que le calcul de l'hydraulique est réalisé en régime permanent, avec un coefficient de relaxation de 0.5. On remarque dans le paragraphe « Contrôle de la Résolution Hydrodynamique » l'évaporation de 10 mm/jour, qui est introduite par l'objet « RECHARGE » et la valeur « -10 ». L'unité de hauteur hydroclimatique est par défaut le « mm », et dans le paragraphe « Unités des données » on a défini « Jour » comme « Unité de Durée Hydroclimatique ».

9.8.4. Simulation pendant 2000 jours

Affectation des conditions aux limites :

À l'issue du calcul d'initialisation on récupère automatiquement la concentration en composants de la solution n°1, qui est sauvegardée dans le fichier « Initial_Conc_Zones.prn ». On renomme ce fichier, par exemple sous le nom « Sea_Water_Initial_Conc_Zones.prn ».

En début de calcul, au pas de temps n°0, on affecte cette concentration comme « Concentration extérieure ». Il suffit d'affecter cette « Concentration extérieure » à la maille de la limite de gauche, mais par sécurité on l'affecte à toutes les mailles :

```
/CONCEN_EXT/GRILLE/TOT= *; N:Sea_Water_Initial_Conc_Zones.prn
```

On lance alors les calculs qui convergent sans difficulté.

L'analyse des résultats du calcul de l'hydraulique en régime permanent montre que :

- La charge hydraulique décroît de 1 m à 0.68 m. Le taux de saturation varie donc de 100 % à 68 %
- Le débit décroît linéairement de 0.3176 m³/jour à 7.6 10⁻³ m³/jour, ce qui, compte tenu de la variation d'épaisseur en eau, conduit à des vitesses qui diminuent de 3.47 10⁻⁵ m/s à 1.28 10⁻⁶ m/s (3.0 à 0.11 m/jour).
- Compte tenu de l'évaporation on observe (Figure 65) un facteur de concentration égal au rapport du débit entrant, divisé par le débit sortant soit $0.3176 / 7.6 \cdot 10^{-3} = \underline{41.79}$

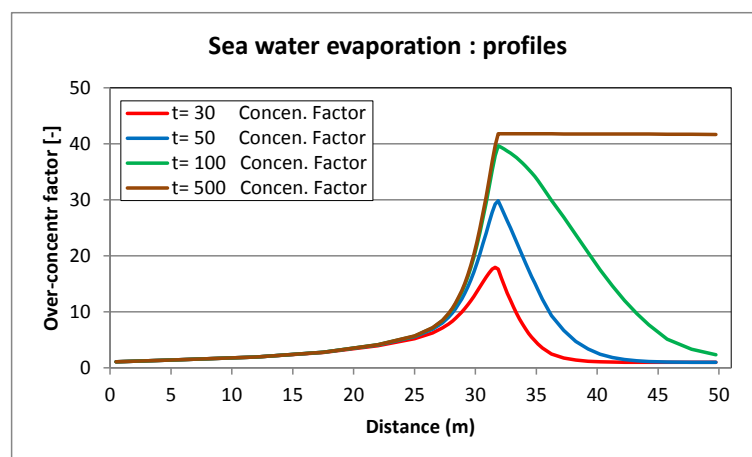


Figure 65 – Facteur de concentration en fonction de la distance.

Les résultats des calculs hydrogéochimiques sont représentés sur les Figure 66 à Figure 68.

La Figure 66 montre qu'à l'équilibre, après plus de 500 jours, la force ionique atteint 10.4 mol/L, et la densité de la solution atteint 1.25 à partir de 31 mètres de distance, là où le facteur de concentration est égal à 41.8.

La Figure 67 montre la précipitation des minéraux : l'Halite et la Glaubérite à partir de 29 mètres. Le Gypse, de moindre solubilité, précipite à partir de 20 mètres de distance, mais uniquement jusqu'à 30 mètres. La Polyhalite précipite à partir de 31 mètres.

La quantité de minéraux qui précipite augmente au cours du temps, puisqu'il y a un apport continu d'eau de mer, donc de minéraux, et un faible débit de sortie. La précipitation se produit uniquement dans une plage de distance puisqu'il n'y a plus d'évaporation à partir de 32 mètres de distance, donc plus d'augmentation du facteur de concentration.

La Figure 68 montre la densité de la solution calculée en fonction de la force ionique (superposition de différentes distances). Il apparaît qu'en utilisant cette base de données de Pitzer, la densité calculée reproduit bien les mesures de Baseggio (1974) et Brantley et al. (1984), citées par Chambers et al. (1993).

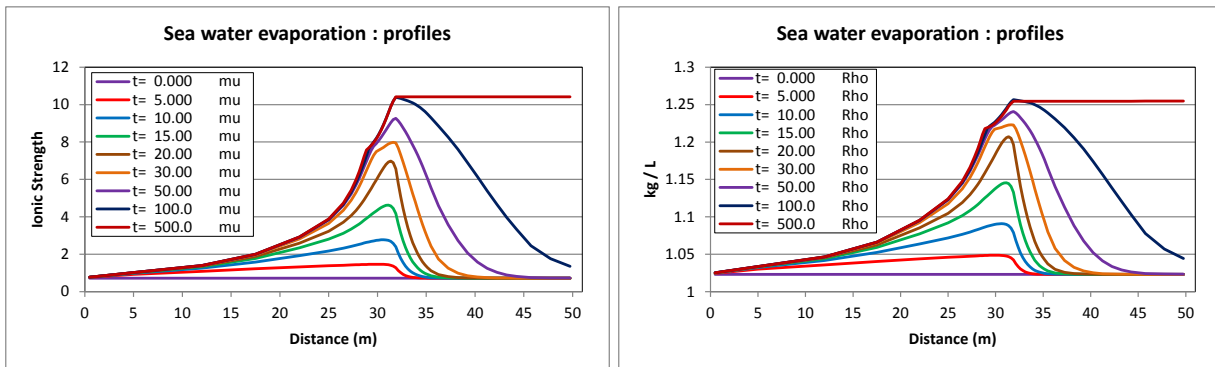


Figure 66 – Profils après 0 à 500 jours. À gauche : Force ionique, à droite : Densité de la solution.

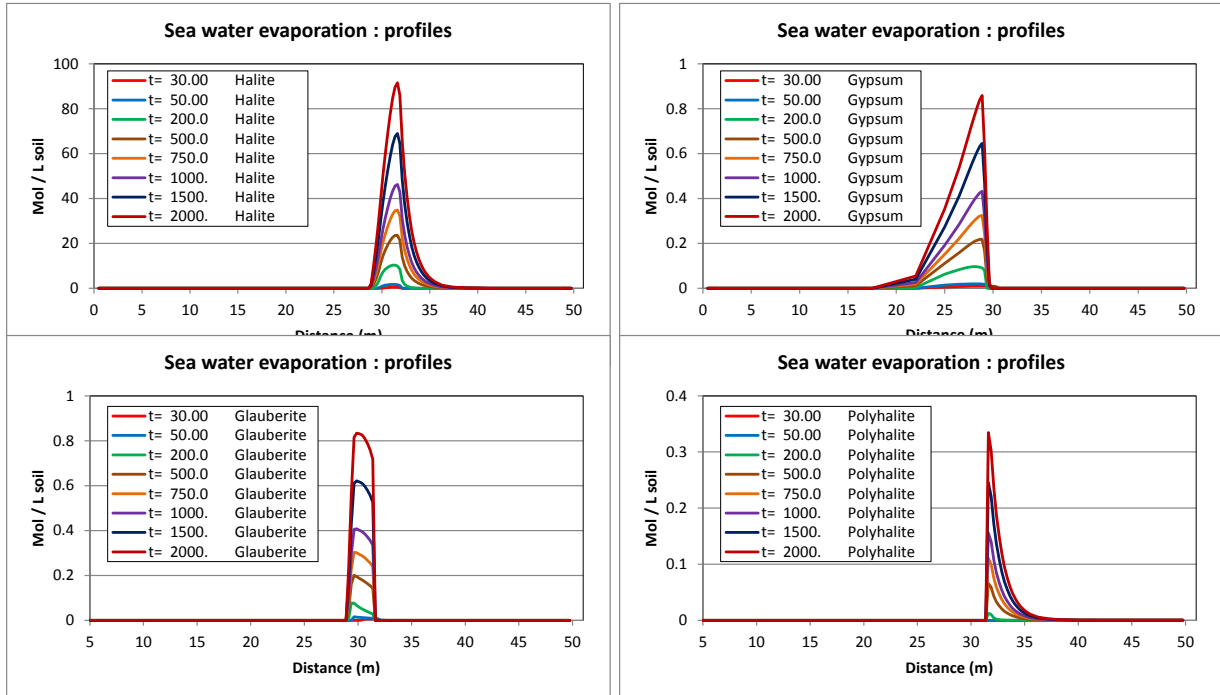


Figure 67 – Profils de concentration en Halite, Gypse, Glauberite et Polyhalite après 30 à 2000 jours.

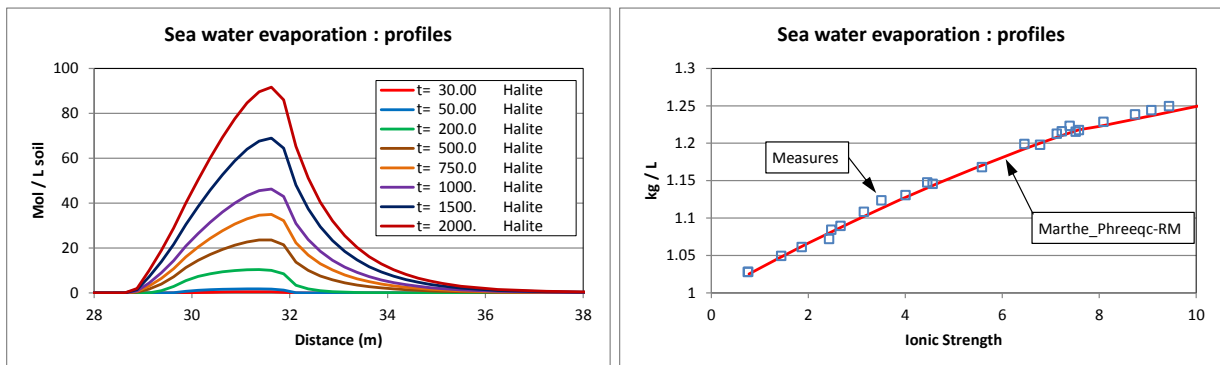


Figure 68 – À gauche : détail du profil de Halite de $x=29$ m à $x=36$ m, à droite Densité calculée en fonction de la force ionique [à différentes distances] (trait) comparée aux mesures de Baseggio (1974) et Brantley et al. (1984) : symboles.

Remarque : La Figure 68 montre qu’après 1000 jours le milieu poreux contient 45 moles d’Halite par litre de terrain à 31 mètres de distance, et même 90 moles par litre après 2000 jours.

Il est bien évident que ceci n’est pas possible puisqu’une telle quantité d’Halite dépasse très largement le volume de la porosité. En effet l’Halite à :

- Une masse molaire égale à 58.44 g/mole.
- Une densité égale à 2.16 g/cm³.

3.7 moles d’Halite dans 1 litre de sol correspondent à $3.7 \times 58.44 / 2.16 = 100 \text{ cm}^3$ ce qui est la totalité de la porosité qui est égale à 10%.

Une quantité de 90 moles par litre de sol est donc 24 fois plus grande que le volume des pores.

Pour tenir compte de cet effet, il serait nécessaire de faire varier la porosité en fonction de la précipitation des minéraux, et également la perméabilité en fonction de la porosité, ce qui pourrait être envisagé dans une version future.

9.9. Écoulement 3D en régime permanent avec dégradation en chaîne

Cette application permet de vérifier le couplage de MARTHE avec le moteur géochimique PHREEQC par comparaison avec la solution analytique de Wexler (1992) et de Sun et al. (1999) pour le transport multi-espèces avec dégradation. L'application est une adaptation de l'exemple n°2 du manuel d'utilisation de PHAST qui simule la dégradation de 4 espèces chimiques artificielles. Cet exemple d'application est également décrit et modélisé par Parkhurst et Wissmeier (2015).

9.9.1. Description de l'écoulement et des taux de dégradation

Par raison de symétrie, on modélise uniquement $\frac{1}{4}$ du domaine : $y > 0$ et $z > 0$. Les propriétés du domaine modélisé avec Marthe-PHREEQC sont données dans la Figure 69.

Propriété	Valeur
Extension du domaine selon x (m)	100
Extension du domaine selon y (m)	25
Extension du domaine selon z (m)	15
Vitesse réelle dans la direction x (m/j)	0.2
Dispersivité longitudinale (m)	1.5
Dispersivité transversale (m)	0.15
Zone source dans la direction y (m)	0 à 5
Zone source dans la direction z (m)	0 à 2.5
Durée de la simulation (jours)	400

Figure 69 – Dégradation en 3D : Description du domaine modélisé.

Maillage :

La Figure 70 présente le maillage adopté dans plan x-y. Le maillage est proche d'un maillage régulier à mailles de 1 m de côté, avec un raffinement près de la limite amont et à la limite de la zone d'injection. Il y a 21 couches d'épaisseur le plus souvent 1 m, avec un raffinement près du plan de symétrie horizontal.

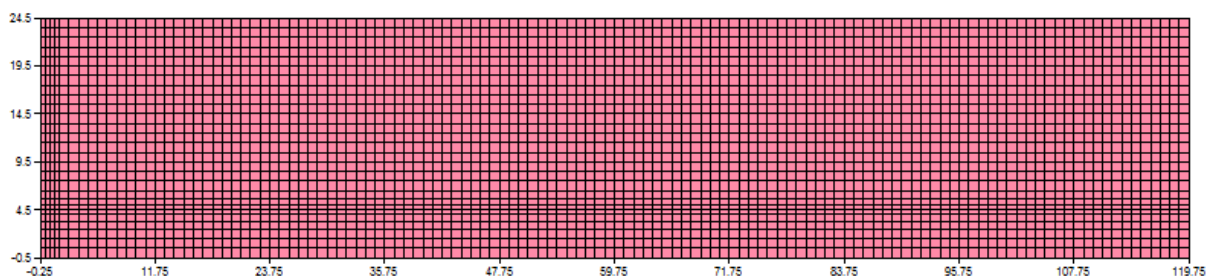


Figure 70 – Dégradation en 3D : maillage dans le plan x-y.

Conditions aux limites :

- Sur la zone source la concentration est imposée à 0 mol/L pour toutes les espèces, sauf pour l'espèce C_1 , dont la concentration est imposée à 1 mol/L.
- Sur toutes les autres limites il y a une condition de gradient de concentration nul pour le transport de masse.

Les 4 espèces chimiques ont des taux de dégradation du premier ordre qui suivent la relation :

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \begin{cases} -k_i C_i(t), & i = 1 \\ k_{i-1} C_{i-1} - k_i C_i(t), & 2 \leq i \leq 4 \end{cases}$$

Avec :

- C_i = Concentrations des espèces (mol/L).
- k_i = Taux de dégradations (j^{-1}) : $k_1 = 0.05$, $k_2 = 0.02$, $k_3 = 0.01$ et $k_4 = 0.005$

La solution analytique se rapporte à un écoulement horizontal le long de l'axe des x dans un demi-espace semi-infini avec une limite verticale en $x = 0$. Le soluté C_1 entre dans le domaine par une source rectangulaire et se dégrade en métabolites selon l'équation ci-dessus.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « Phreeqc_Ex_Phast_Feflow_db.dat ».

9.9.2. Simulation pendant 400 jours

Le transport de soluté est calculé par MARTHE avec la méthode TVD.

Les résultats de la simulation (Figure 71 et Figure 72) montrent un accord satisfaisant entre la simulation avec MARTHE-PHREEQC et la solution analytique. En diminuant la durée des pas de temps de couplages entre le transport et les réactions géochimiques les écarts diminuent. Ceci démontre que les différences par rapport à la solution analytique sont principalement dues à la durée du pas de temps de couplage.

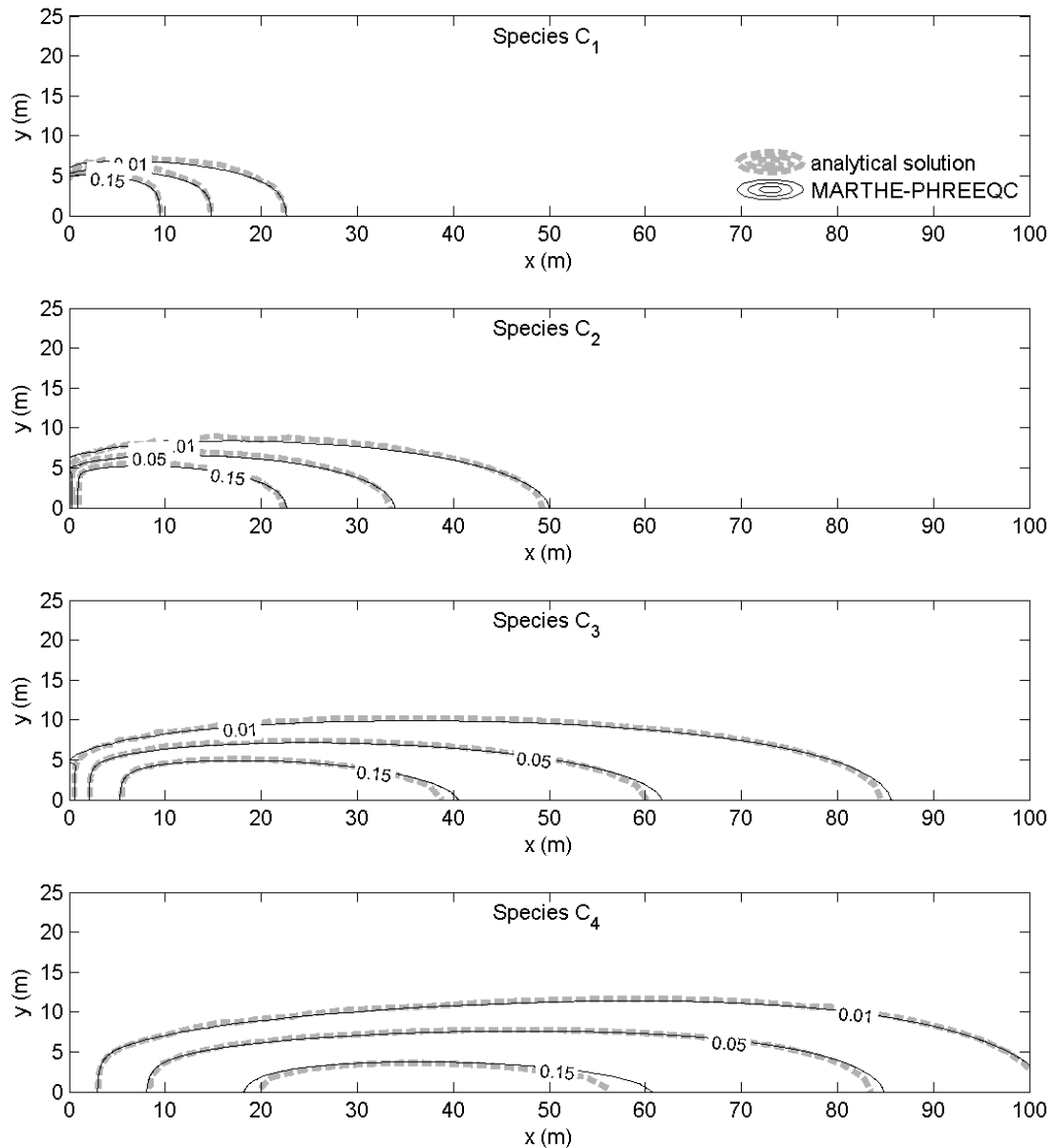


Figure 71 – Concentration des 4 espèces résultant d'une dégradation en chaîne du 1^{er} ordre dans un écoulement en régime permanent. Résultat obtenu avec MARTHE-PHREEQC après 400 jours et comparaison avec la solution analytique de Wexler (1992) et Sun et al. 1999.

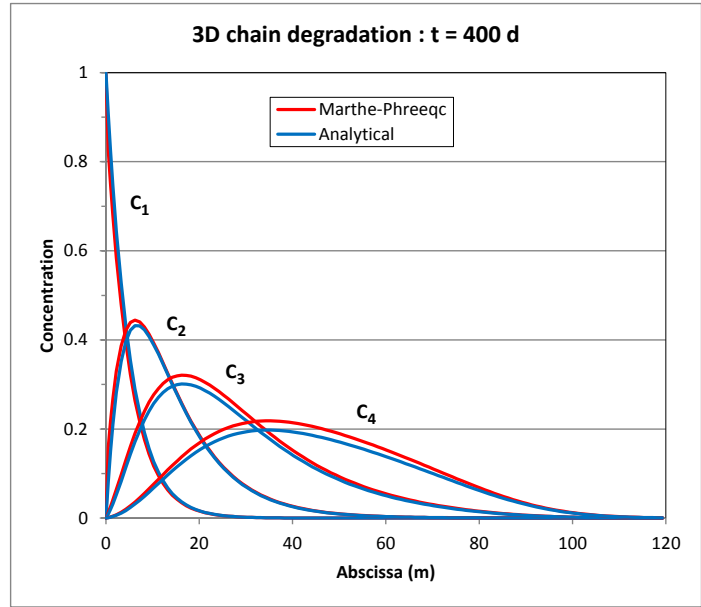


Figure 72 – Concentrations calculées par MARTHE-PHREEQC après 400 jours le long de la ligne médiane ($y = 0, z = 0$). Pas de temps = 2.5 jours. Comparaison avec la solution analytique de Wexler (1992), et Sun et al. (1999).

9.10. Infiltration d'un pesticide (Aldicarbe) dans un sol non saturé stratifié avec cinétique de dégradation.

Cet exemple simule l'infiltration en régime transitoire d'une solution contenant un pesticide dans un sol stratifié initialement sec. L'écoulement est couplé avec la décomposition du pesticide en produits de filiation toxiques. La simulation est inspiré, mais sans le reproduire exactement, de l'exemple d'application n°7 du logiciel HYDRUS-2D (Šimůnek et al., 2006).

À titre de vérification, les résultats de MARTHE-PHREEQC sont comparés à ceux résultant du couplage de FEFLOW et de PHREEQC (Phreeqc4Feflow). Cependant, comme il n'existe pas de solution analytique, aucune des 2 simulations ne peut être considérée comme la référence.

9.10.1. Description de l'écoulement

Géométrie et paramètres :

- Maillage radial à axe vertical de 360°.
- Extension du domaine modélisé :
 - Direction radiale : de 0 à 125 cm.
 - Direction verticale : de 0 à 130 cm de profondeur.
- La solution est injectée en surface dans un disque de 20 cm de rayon ($z = 0$).
- Porosité = 10 %.
- Dispersivité longitudinale = 0.05 m
- Dispersivité transversale = 0.01 m
- Vitesse réelle = 1 m/j
- Durée de la période simulée = 3.5 jours.

Discrétisation :

- Maillage (Figure 73) :
 - 56 colonnes (rayons) de 2.5 cm de large (raffinées près de l'axe et de la limite d'injection).
 - 57 lignes (profondeurs) de 2.5 cm de haut (raffinées près de la surface)
- Durée des pas de temps pour l'hydraulique = 0.05 à 0.5 jour

Conditions initiales :

- Charge hydraulique = -120 cm dans tout le domaine.

Conditions aux limites :

Hydraulique :

- Sur le disque d'injection de 20 cm de rayon : Charge hydraulique imposée = +1 cm.
- Sur toute la surface du fond (profondeur 130 cm) : Charge hydraulique imposée = -120 cm.

Concentration :

- Sur le disque d'injection de 20 cm de rayon : Concentration imposée.

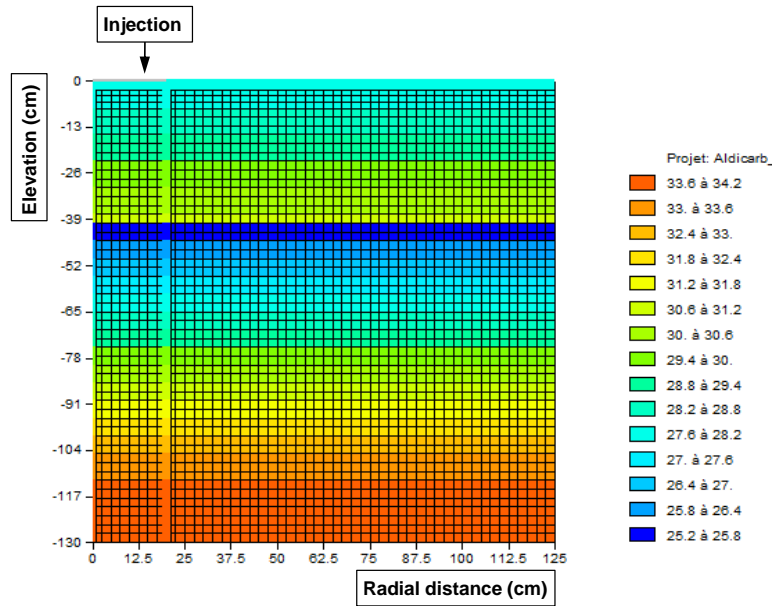


Figure 73 – Application Aldicarbe : Maillage en symétrie radiale et teneur en eau initiale (en %).

Le sol est divisé en deux couches de différentes propriétés hydrauliques :

- Couche n°1 : 0 à 40 cm de profondeur (Ligne n°1 à 21)
- Couche n°2 : 40 à 130 cm de profondeur (Ligne n°22 à 57)

Les lois caractéristiques du milieu poreux des 2 couches sont des lois de Van Genuchten (1980) dont les paramètres sont rassemblés dans la Figure 74.

Avec :

- K_s = Perméabilité à saturation
- T_s = Teneur en eau à saturation
- T_r = teneur en eau résiduelle
- h_{1/2} = « Succion à ½ saturation »
(h_{1/2} = 1 / a ; a = paramètre de la loi de Van Genuchten en cm⁻¹)
- b = Exposant (b = 1 / n ; n = paramètre de la loi de Van Genuchten)

Zone	K _s (m/j)	θ _s (%)	θ _r (%)	h _{1/2} (cm)	b (-)
1	0.298	39.9	0.1	57.471	0.7246
2	0.454	33.9	0.1	71.942	0.625

Figure 74 – Propriétés hydraulique des 2 couches.

La charge hydraulique initiale étant uniforme sur tout le domaine, la teneur en eau résultante présente une discontinuité à la limite des 2 couches (Figure 73).

9.10.2. Dégradation de l’Aldicarbe

Le pesticide Aldicarbe pénètre dans le sol non saturé par l'intermédiaire d'une limite à concentration imposée à la surface du domaine, dans un disque de 20 cm de rayon. La

production de métabolites par dégradation de l'Aldicarbe est régie par des taux de dégradation du premier ordre selon les équations (1) à (3) ci-dessous.

Dans un élément de volume :

- n_i désigne le nombre de moles de produit dans l'élément de volume (mol/L),
- k_1 à k_5 sont les constantes de réaction (s^{-1}),
- c_i désignent les concentrations molaires totales (mol/kg of water)
- w désigne la masse d'eau dans l'élément de volume (kg/L).

$$\text{Aldicarb (A):} \quad \frac{\partial n_a}{\partial t} = -(k_1 c_a + k_2 c_a)w; \quad (1)$$

$$\text{Aldicarb Oxime (Ao):} \quad \frac{\partial n_{ao}}{\partial t} = k_1 c_a w; \quad (2)$$

$$\text{Aldicarb Sulfoxide (Asx):} \quad \frac{\partial n_{asx}}{\partial t} = (k_2 c_a - k_3 c_{asx} - k_4 c_{asx})w; \quad (3)$$

La réaction en chaîne et les valeurs des taux de dégradation du premier ordre sont représentés schématiquement sur la Figure 75.

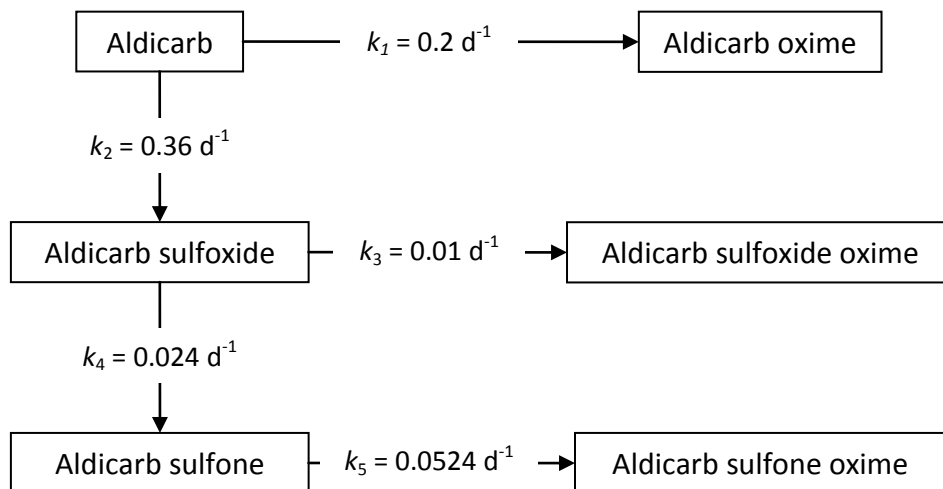


Figure 75 – Dégradation en chaîne de l'Aldicarbe.

La simulation utilise la « base de données » du fichier « Phreeqc_Aldicarb_pesti.dat » qui contient uniquement les définitions des espèces chimiques minimales pour l'eau, ainsi que les définitions des réactions nécessaires pour l'Aldicarbe et ses métabolites. Dans ce fichier, les « RATES » des cinétiques prennent en compte, comme il se doit, la masse d'eau du volume de référence de chaque maille. En effet ils utilisent la fonction « tot("water") » par exemple sous la forme :

```
100 rate = k * tot("A") * tot("water")
```

9.10.3. Simulation pendant 3.5 jours

La solution initiale dans le milieu poreux contient de l'eau pure. À l'instant initial la concentration de la zone d'injection est imposée. Elle contient 1 mol/L d'Aldicarbe. La Figure 76 montre le profil initial de teneur en eau et le profil de teneur en eau, beaucoup plus saturé après 3.5 jours d'injection.

Les concentrations en Sulfone d'Aldicarbe et en Sulfoxyde d'Aldicarbe calculées après 3.5 jours sont représentées sur la Figure 77.

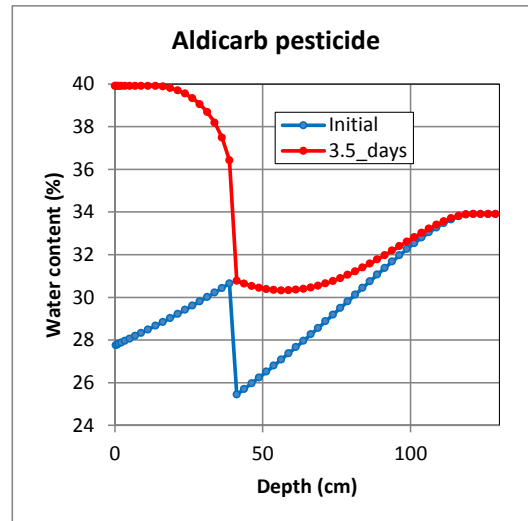


Figure 76 – Profil de teneur en eau le long de l'axe de symétrie vertical.
En bleu : profil initial ; en rouge profil après 3.5 jours.

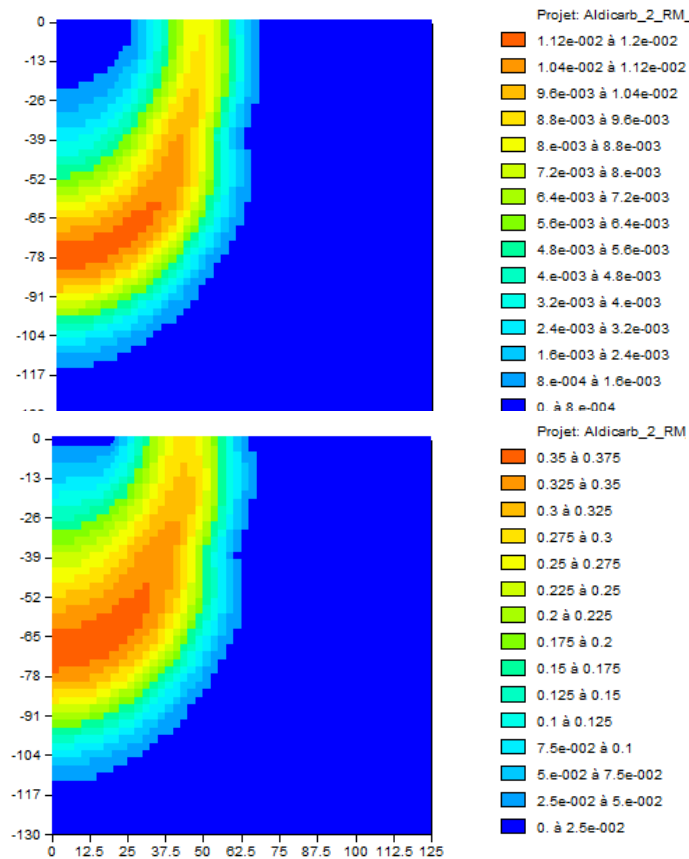


Figure 77 – Concentration en Sulfone (en haut) et en Sulfoxyde (en bas) d'Aldicarbe après 3.5 jours.

Afin de vérifier la procédure de couplage, on a comparé les concentrations calculées le long de l'axe central ($x = 0$) avec le code MARTHE-PHREEQC et avec le code Phreeqc4Feflow (Figure 78). Les concentrations simulées sont très proches. Les petites différences peuvent être attribuées aux différences de discrétisation du maillage (mailles rectangulaires par rapport à mailles triangulaires) et aux différentes méthodes numériques (éléments finis et volumes finis), spécialement pour la résolution de l'équation de Richard.

Il est à noter que la discontinuité de concentration à la limite amont, pour l'Aldicarbe et le Sulfoxyde d'Aldicarbe, est due au fait que les résultats sont sauvegardés juste après la phase de réaction. En choisissant un très petit pas de temps aux dates d'édition des résultats, ce qui est possible avec MARTHE, cette discontinuité disparaît.

La Figure 79 montre l'accélération relative des calculs de géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul. Il apparaît que le parallélisation des calculs est efficace, puisque le facteur d'accélération est égal à 3.4 en utilisant les 4 cœurs de calcul d'un ordinateur de bureau.

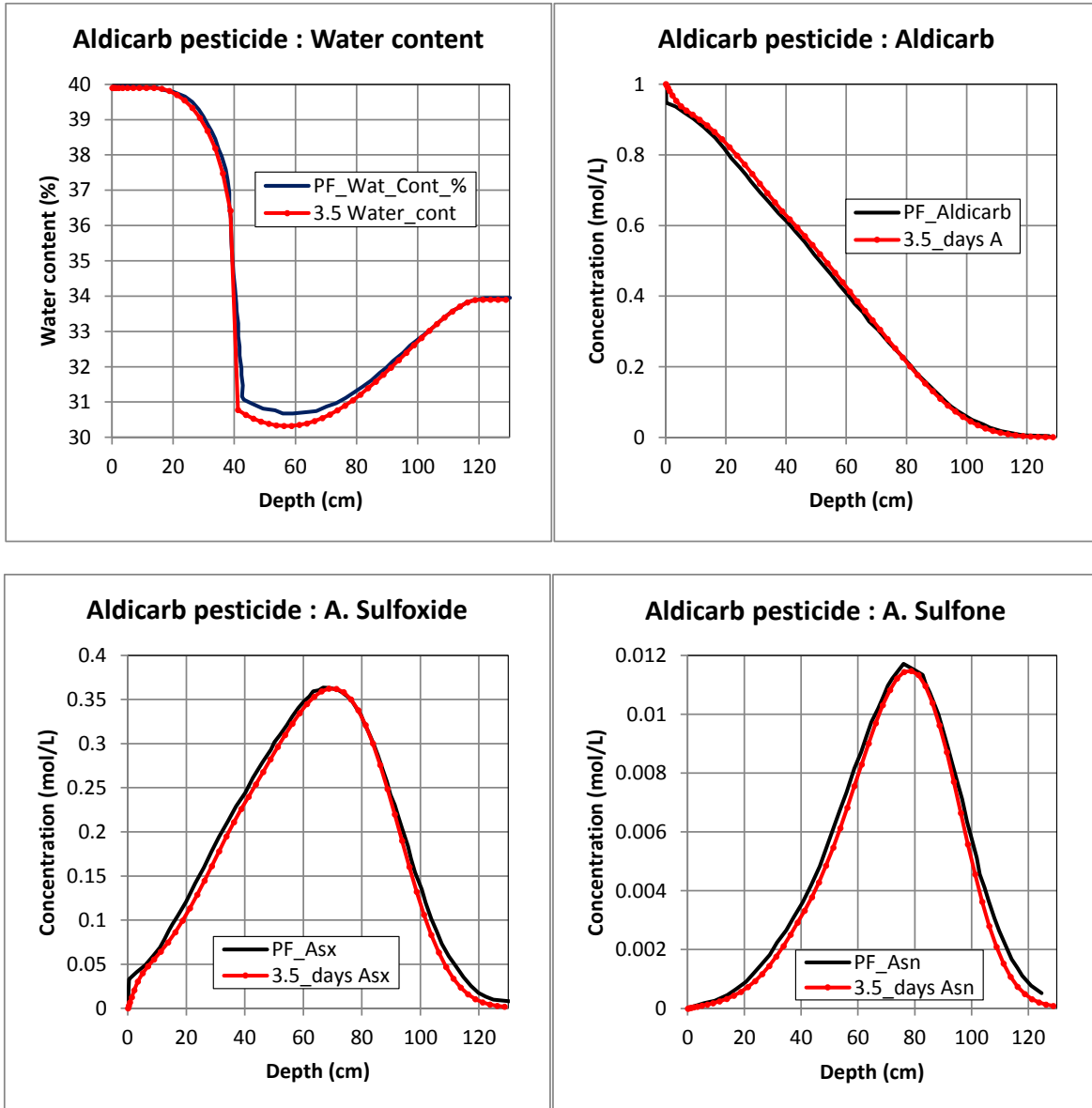


Figure 78 – Concentrations calculées le long de l'axe de symétrie verticale après 3.5 jour. En haut teneur en eau et concentration en Aldicarbe. En bas concentration en Sulfoxyde et en Sulfone. En noir : Phreeqc4Feflow, en rouge : MARTHE-PHREEQC.

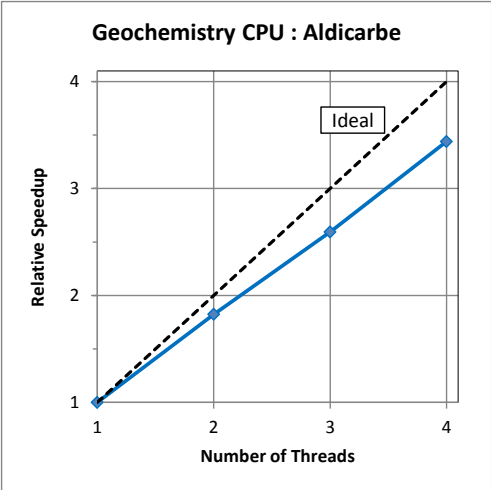


Figure 79 – Pesticide Aldicarbe :
Accélération relative des calculs de la géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul.

9.11. Modélisation 2D d'un panache d'Uranium par drainage minier et capture par réduction.

L'application est relative au transport de métaux lourds après la fermeture de la mine d'uranium de Königstein (Allemagne), avec prise en compte des processus de complexation de surface et réduction de l'U(6), puis écoulement vers le fleuve Elbe.

Cet exemple d'application a été décrit par Appelo et Dimier (2004) et par Appelo et Rolle (2010), dont nous avons extrait et traduit ci-dessous la description des processus.

Le fichier PHREEQC est adapté du fichier « u2.chem.dat » disponible sur la page :

<http://www.hydrochemistry.eu/exmpls/uran.html> (Accédé le 09/12/2015) du site du Dr C.A.J. Appelo

L'intérêt de cette application est de montrer :

- La prise en compte simultanée des processus de complexation de surface et d'échange cationique (« blocs SURFACE » et « EXCHANGE »).
- La création de plusieurs traceurs.
- De réactions d'oxydo-réduction.
- L'utilisation de plusieurs « [Zones d'initialisation de la géochimie](#) ».

L'exemple illustre les caractéristiques particulières du transport de l'uranium dans un aquifère dans lequel à la fois la sorption et la désorption, ainsi que les processus redox et la précipitation jouent un rôle. L'uranyle a un isotherme de sorption concave sur la ferrihydrite, ce qui provoque un front qui s'accroît lorsque l'Uranium se désorbe dans l'eau acide de la mine. L'accroissement du front produit un accroissement de la concentration en U(6) à l'avant. Dans le même temps, une partie de l'U(6) est perdue par dispersion vers la zone réductrice contenant de la Pyrite, où il est réduit et précipité sous forme de Coffinite.

Cet exemple est référencé sous le nom de projet « Uranium_2_RM.rma ».

9.11.1. Description de l'écoulement et des compositions chimiques

Le domaine aquifère modélisé est une coupe verticale de 50 m d'épaisseur et de 2000 m de long. Le lixiviat acide de la mine entre par le coin inférieur gauche, avec un débit de 1.5 m³/jour. Simultanément de l'eau ayant la composition naturelle de l'aquifère entre, avec le même débit, par le coin supérieur gauche. L'eau sort du domaine à mi-hauteur de la limite de droite. (Figure 80). L'aquifère contient 10 mmol de ferrihydrite par litre d'eau porale qui sorbe l'U(6).

Il y a de la Pyrite dans le quart inférieur de la mine, jusqu'au point de sortie (au milieu à droite). L'eau étant à l'équilibre avec la Pyrite, a un caractère très réducteur qui permet la transformation de l'U(6) en U(4), qui précipitera alors en Coffinite (USiO₄).

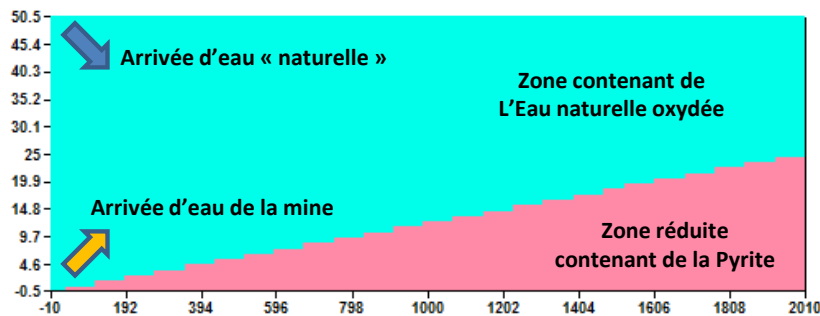


Figure 80 – Exemple « Drainage minier avec Uranium » : Domaine modélisé. Coupe verticale.

Géométrie et paramètres :

- Extension du domaine modélisé :
 - Direction horizontale : de 0 à 2000 m.
 - Direction verticale : de 0 à 51 m.

L'écoulement étant « en charge » on modélise le domaine en 2D plan, c'est-à-dire que l'altitude z est représentée par l'axe oy du modèle.

L'épaisseur de la tranche de coupe est prise égale à 1 m. On fixe donc une altitude topographique fictive égale à 0 m, et une altitude de substratum fictive égale à -1 m.
 - Porosité = 20 %.
 - Perméabilité = 10 m/j
 - Dispersivité longitudinale = 10 m (direction ox)
 - Dispersivité transversale = 0.1 m (direction oy)
 - Nombre de Péclet moyen = 0.41
 - Durée de la période simulée = 40 ans.
 - Écoulement en régime permanent
 - L'eau rentre par le coin inférieur gauche (colonne n°1, ligne n°51) et par le coin supérieur gauche (colonne n°1, ligne n°1) : on a imposé la charge hydraulique à 22 m dans chaque coin.
 - L'eau sort par le milieu de la limite de droite (colonne n°101, ligne n°26) : on y a imposé une charge hydraulique de 10 m.
- Compte tenu de la perméabilité de 10 m/j, du gradient de 12 m / 2000 m, de la largeur de 51 m et de l'épaisseur de 1 m : le débit total circulant dans le domaine est proche de 3 m³/j, soit 1.5 m³/jour entrant dans chaque coin amont et 3 m³/j sortant par la maille aval.

Discrétisation :

- Maillage :
 - 101 colonnes de 20 m de large.
 - 51 lignes de 1 m de haut
- Durée des pas de temps = 0.1 an (400 pas de temps)
- Méthode de calcul du transport = TVD

9.11.2. Le fichier PHREEQC

Les Figure 82 à Figure 84 reproduisent le « fichier PHREEQC » correspondant à cet exemple.

La « base de données thermodynamique » utilisée est celle du fichier « wateq4f.dat » dans sa version de novembre 2014.

Le « fichier PHREEQC » contient 4 « [Zones d'initialisation de la géochimie](#) » :

- Zones d'initialisation n°2 : C'est l'eau « naturelle » du trapèze supérieur bleu de la Figure 80.
- Zones d'initialisation n°3 : C'est l'eau avec Pyrite du triangle inférieur rose de la Figure 80.
- Zones d'initialisation n°1 : C'est la composition de l'eau de la mine entrante : imposée en bas à gauche.
- Zones d'initialisation n°4 : C'est la composition de l'eau naturelle entrante : imposée en haut à gauche.

Ces « numéros de zone d'initialisation de la géochimie » sont affectés aux mailles de MARTHE par l'intermédiaire d'une « grille Marthe ». Dans cette grille toutes les mailles de la zone bleue de la Figure 80 ont la valeur 2, toutes les mailles de la zone rose ont la valeur 3, la maille en bas à gauche a la valeur 1, la maille en haut à gauche a la valeur 4. (Figure 81)

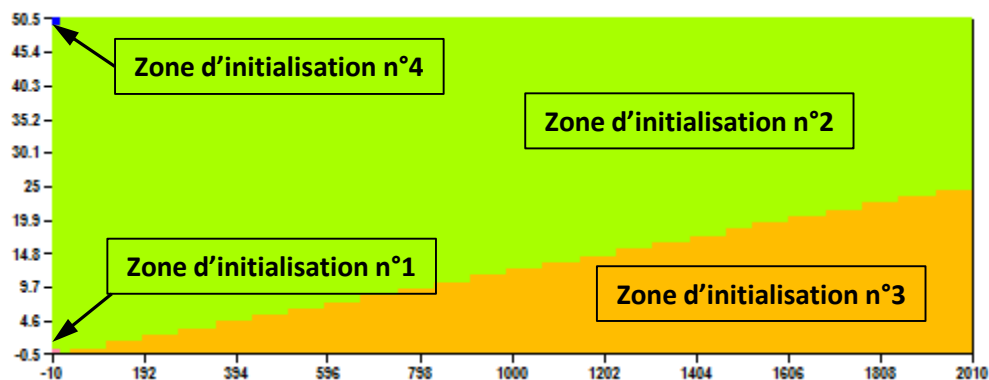


Figure 81 – Exemple « Drainage minier avec Uranium » :
Fichier de « Numéros de Zone d'initialisation de la géochimie ».

```

# Drainage Minier avec Uranium. Il faut utiliser une « Database » Wateq4F

# database WATEQ4F.DAT # Non utilisé

# << Toutes les moles (Equilibrium_Phases, mais aussi Exchange et Surfaces
# doivent être en mol / L Soil.
# => Elles ont été multipliées par 0.20 car la porosité est égale à 0.20 >>

# Définition des 2 traceurs : « Mine » et « Natural »
SOLUTION_MASTER_SPECIES
  Mine      Mine      0      1      1
  Natural   Natural   0      1      1
SOLUTION_SPECIES
  H2O + 0.01e- = H2O-0.01; log_k  -9
  Mine = Mine;      log_k 0
    -gamma      1e12 0
  Natural = Natural; log_k 0
    -gamma      1e12 0

EXCHANGE_SPECIES
  H+ + X- = HX; log_k 1.0; -gamma 9.0 0.0 # kaol has PZC = 4.6, sorbs protons

KNOBS; -converg 1e-6; -step_size 10; -pe_step 1.3; -diag true; -iter 8000

SELECTED_OUTPUT
  -reset false
  -pH true
  -pe true
  -totals Natural      Mine C      Ca      Fe      S      Si      U      Zn
  -molalities      SO4-2
  -equilibrium_phases Coffinite      Pyrite Goethite      Cristobalite

# Mine water (avec traceur) Imposée à gauche en bas : n°1
SOLUTION 1 # Mine water
  pH      2.3
  pe      18.34
  O(0)    0.6
  Ca      11.6 charge
  Fe      10.97
  S       34.15
  Si      0.26
  U       0.18
  Zn      1.5
  Mine    1e3 # Tracer 1000 mmol/kgw

```

Figure 82 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 1/3.

# Natural water : Initial condition : n°2				
SOLUTION 2 # <u>Natural oxidized</u> water				
pH	7			
O(0)	0.6			
Ca	2			
Fe	1e-10	Goethite		2
C	4.8	charge		
Si	0.26	Cristobalite		
EQUILIBRIUM_PHASES 2				
Goethite	2			2
Cristobalite	0			2
SURFACE 2				
Hfo_wOH	1e-3	600		0.89
Hfo_s	1e-5			
-donnan	1e-15			
-equil	2			
EXCHANGE 2				
X	0.01			
-equil	2			
# Pyrite water : Initial condition : triangle inférieur : n°3				
SOLUTION 3 # Pyrite containing quartile				
pH	6.181			
pe	0	Pyrite		
Ca	2			
Fe	1	Goethite		2
C	4.8	charge		
S	1			
Si	0.26	Cristobalite		
U	1e-12			
EQUILIBRIUM_PHASES 3				
Goethite	2			2
Cristobalite	0			2
Pyrite	0			2
Coffinite	0			0
SURFACE 3				
Hfo_wOH	1e-3	600		0.89
Hfo_s	1e-5			
-donnan	1e-15			
-equil	3			
EXCHANGE 3				
X	0.01			
-equil	3			

Figure 83 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 2/3 .

```

# BC Natural (avec traceur) Imposée à gauche en haut : n°4
SOLUTION 4 # Natural oxidized water
pH      7
O(0)    0.6
Ca       2
Fe      1e-10  Goethite      2
C       4.8    charge
Si      0.26   Cristobalite
Natural 1e3    # Tracer 1000 mmol/kgw

EQUILIBRIUM_PHASES 4
Goethite 2      2
Cristobalite 0    2

```

Figure 84 – Acide minier avec Uranium : fichier PHREEQC : Partie 3/3.

Le fichier « base thermodynamique » utilisé est le fichier « wateq4f.dat ».

9.11.3. Simulation pendant 40 ans

Le transport de soluté est calculé par MARTHE avec la méthode TVD. Le nombre de Courant ne doit donc dépasser 1 en aucune maille

Compte tenu des vitesses, qui sont élevées près des 2 points d'injection et près du point de sortie, la durée du pas de temps maximal pour le transport est égale à $7.23 \cdot 10^{-3}$ an. Comme les « pas de temps de modèle » sont égaux à 0.1 an : à chaque pas de temps de modèle, le calcul du transport est découpé automatiquement en 14 sous-pas de temps. Cependant les calculs géochimiques sont réalisés tous les « pas de temps de modèle », donc tous les 0.1 an.

En dehors des zones à forte vitesse, dans la très grande majorité des mailles on a :

- Vitesse de pore = 108.5 m/an
- Nombre de Courant = 0.0388

Les résultats de la simulation (Figure 85 à Figure 87) présentent des extraits des champs simulés. La Figure 85 montre l'évolution du champ de l'Uranium. On voit en remarque en particulier le front abrupt, en forme de « champignon ». Le champ après 20 ans est semblable à celui présenté par Appelo et Rolle (2010), figure 4 : ce qui constitue une vérification. La Figure 86 montre par comparaison le champ d'un traceur injecté dans chacun des points d'entrée : on voit que le traceur se disperse et ne présente pas de front abrupt comme l'Uranium. La Figure 87 montre que de la Coffinite ($USiO_4$) précipite à l'interface de la zone contenant la Pyrite, ce qui consomme l'Uranium.

La Figure 88 montre l'accélération relative des calculs de géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul. Il apparaît que le parallélisation des calculs est efficace, puisque le facteur d'accélération est égal à 3.5 en utilisant les 4 cœurs de calcul d'un ordinateur de bureau.

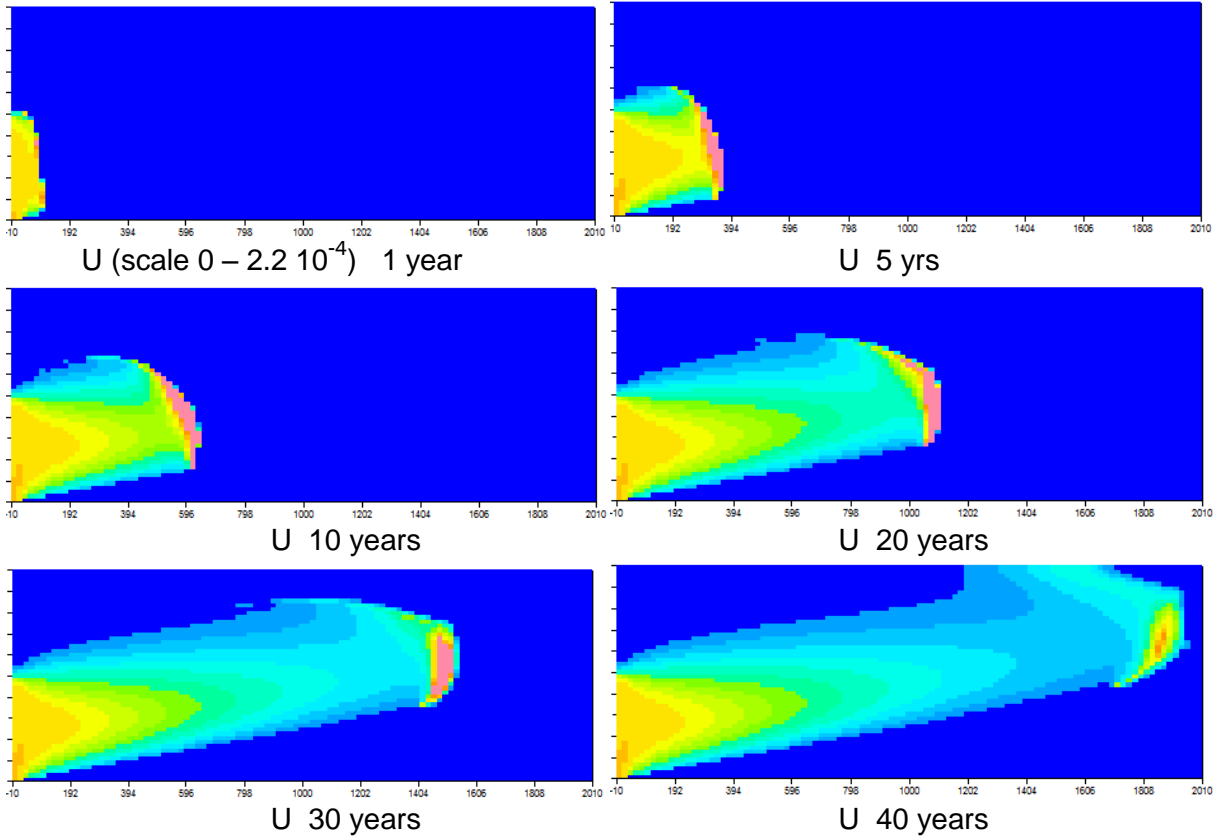


Figure 85 – Concentration en uranium (mol/L) après 1, 5, 10, 20, 20 et 40 ans.

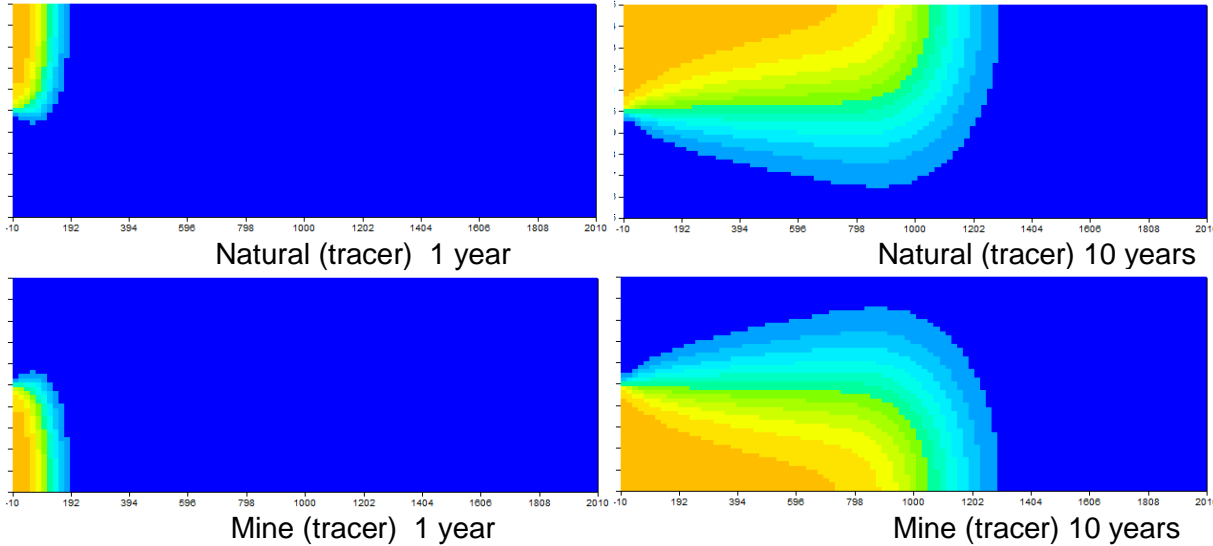


Figure 86 – Concentration en traceurs « Entrée eau naturelle » et « Entrée eau de la mine ».

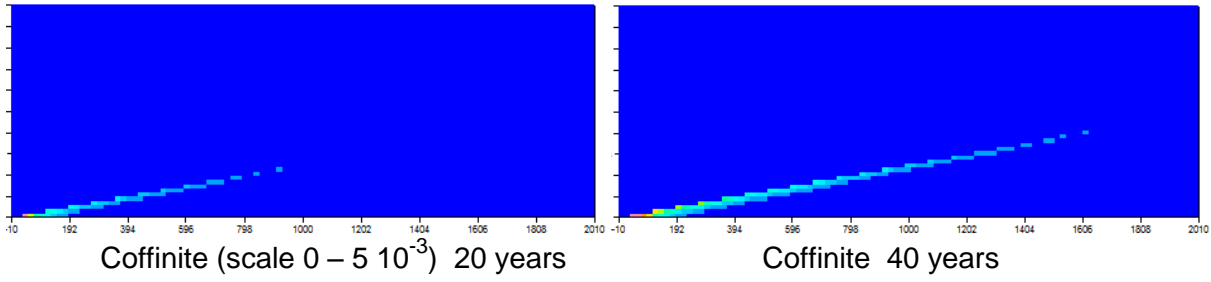


Figure 87 – Concentration en Coffinite (mol/L terrain) après 20 et 40 ans.

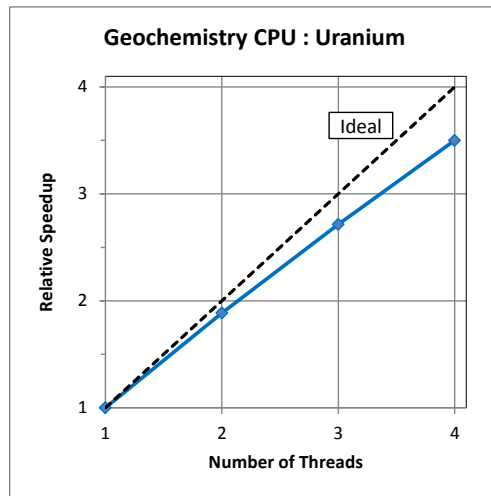


Figure 88 – Acide minier avec Uranium : Accélération relative des calculs de la géochimie en fonction du nombre de cœurs de calcul.

10. Glossaire appliqué au code MARTHE ®

Champ : C'est l'ensemble des valeurs d'une grandeur dans toutes les mailles du domaine. On distingue un « champ », par exemple le champ de la perméabilité, ou bien le champ du pH, d'un « paramètre », par exemple le nombre de pas de temps, ou bien l'unité de temps.

Cinétique de réaction : C'est la vitesse de réaction (par exemple dissolution ou précipitation) d'un minéral, en fonction de la température, du pH et de la composition en certains éléments. Les cinétiques se rapportent à des « minéraux » (au sens large) décrits dans le bloc KINETICS. Elles sont décrites par le mot clé « RATES » du moteur géochimique PHREEQC. Les cinétiques de réactions intra-aqueuses (cinétiques d'oxydo-réduction, cinétiques de dégradation, etc) peuvent également être décrites par le bloc RATES.

Commentaire : C'est une ligne, ou une fin de ligne, servant d'explication pour les utilisateurs, mais non prise en compte par PHREEQC. Une ligne de commentaire doit obligatoirement commencer par le caractère « # ». Il est fortement conseillé de faire également commencer un commentaire de fin de ligne par « # ». En l'absence de « # », un commentaire de fin de ligne contenant un caractère « ' » ou « ; » risque de provoquer un dysfonctionnement.

Composant chimique : C'est un élément chimique en phase liquide qui sera transporté par les modules de transport de MARTHE. Parmi ces composants il y a dans tous les cas : l'hydrogène « H », l'oxygène « O » et généralement l'élément « H₂O ». Le « déséquilibre de charge électrique » est un pseudo-composant, qui sera lui aussi toujours transporté.

Déséquilibre de charge électrique : Il est exprimé en « Équivalent par litre de solution ».

Différences Finies : C'est une méthode de discrétisation des équations, notée « D.F. ». C'est un cas particulier de la méthode des « Volumes Finis » dans laquelle les volumes sont des parallélépipèdes qui ont chacun le même nombre de voisins (4 voisins en 2D, 6 voisins en 3D).

Éponte Thermique : Formation imperméable, mais qui permet les échanges thermiques par conduction.

Espèce chimique : Dans MARTHE-PHREEQC ce terme désigne généralement une molécule, par exemple « CaHCO₃⁺ », par rapport à un élément chimique comme par exemple le carbone « C ».

ETP : Évapotranspiration Potentielle. C'est l'évaporation + la transpiration d'un gazon de référence (ray-grass) de hauteur uniforme, sans stress hydrique.

ETR : Évapotranspiration réelle. C'est l'évapotranspiration qui tient compte de la disponibilité en eau. L'évapotranspiration prélève de l'eau (H₂O), sans composants chimiques. Il en résulte souvent une surconcentration.

Fichier « Base de Données Thermo » : C'est le fichier contenant les propriétés thermodynamiques des éléments chimiques. Y sont référencés les espèces

chimiques principales et secondaires, les phases solides et leurs propriétés réactionnelles à l'équilibre à travers les constantes d'équilibre thermodynamiques. Certaines bases de données contiennent des informations sur les propriétés de sorption, d'échange cationique et des expressions de cinétique réactionnelle.

Fichier PHREEQC : C'est le « fichier d'initialisation de PHREEQC » qui contient en particulier la composition initiale des solutions chimiques (blocs KINETICS) et des assemblages de minéraux (blocs EQUILIBRIUM_PHASES et blocs KINETICS). Ce fichier définit également les cinétiques de réaction (bloc « RATES »), les propriétés de complexation de surface (bloc SURFACE) et d'échanges cationiques (bloc EXCHANGE), ainsi que des listes d'éléments chimiques ou d'espèces chimiques dont on souhaite sauvegarder les concentrations (bloc SELECTED_OUTPUT).

Gigogne : un maillage gigogne (ou sous-maillage gigogne) est un maillage emboîté dans le maillage principale pour obtenir localement une discrétisation affinée. Dans MARTHE un maillage principale peut contenir jusqu'à 99 maillages gigognes. Il n'est pas possible d'introduire un maillage gigogne dans un maillage gigogne.

Grille MARTHE : C'est un format de grilles de données maillées auto-référencé. Ce format est utilisé en entrée et, le plus souvent, en sortie de MARTHE.

Historique : C'est la succession au cours du temps des valeurs d'un champ (par exemple la charge hydraulique) en un point donné. Les « mailles à historiques » sont les mailles du domaine pour lesquelles les historiques seront sauvegardés.

kgw : Kilogramme d'eau « kg of water ».

Maillage gigogne : voir « Gigogne ».

Masse molaire : La masse molaire d'un composant est la masse, en grammes, d'une mole de ce composant. Lors de l'étape d'initialisation, la masse molaire des composants est écrite dans le fichier listing « marthe.txt » de MARTHE.

Minéral : Pour MARTHE, par abus de langage, un minéral est un élément apparaissant dans un paragraphe « Equilibrium_Phases » ou un paragraphe « Kinetics ». En pratique un tel élément peut désigner autre chose qu'un minéral : par exemple un gaz comme O₂(g).

Moteur géochimique : C'est un ensemble de routines qui résolvent les équations chimiques de spéciation, dissolution, précipitation, etc. MARTHE est couplé avec le moteur géochimique PHREEQC de l'USGS et avec le moteur géochimique TREAT du LBNL (Berkeley).

Nappe libre : Dans un endroit donné, une nappe, ou un aquifère est libre, s'il n'est pas recouvert par une formation imperméable. En cet endroit la nappe est en particulier caractérisée par un coefficient d'emmagasinement libre, mais aussi, dans une moindre mesure, par un coefficient d'emmagasinement captif.

Nappe captive : Dans un endroit donné, une nappe, ou un aquifère est captive s'il est recouvert par une formation imperméable. En cet endroit la nappe peut être dans un « état libre », si sa charge hydraulique est inférieure à l'altitude de son toit, ou dans un « état captif » dans le cas contraire.

Dans MARTHE, il faut définir en chaque maille un coefficient d'emmagasinement libre et un coefficient d'emmagasinement captif, qui seront utilisés en fonction de l'état de la nappe.

Pas de temps de modèle : les pas de temps « de modèle » sont des pas de temps définis par l'utilisateur, auxquels on peut introduire des modifications de champs, ou bien demander des sauvegardes. Pour des raisons numériques, ces pas de temps peuvent être automatiquement être subdivisés en pas de temps de calculs (par exemple lors des calculs avec un schéma de « Zone Non Saturée », en diphasique, ou pour le transport avec le schéma TVD.

Pseudo-ZNS : C'est un schéma de calcul des nappes libres, un peu analogue au schéma de calcul en « ZNS », qui permet de prendre en compte de manière optimale les dénoyages et remise en eau de nappe.

Spéciation : Une analyse chimique définit une concentration totale d'éléments en solution. Un calcul de spéciation distribue ces totaux par espèces chimiques aqueuses, en utilisant un modèle aqueux décrit dans la base de données thermodynamique. Les résultats d'un calcul de spéciation sont les concentrations ou activités de toutes les espèces aqueuses. Les activités peuvent être utilisées pour calculer les indices de saturation pour les minéraux par rapport à la solution étudiée (Parkhurst et Appelo, 2013)

Totaux : Ce sont les concentrations totales en éléments chimiques. Par exemple le total du carbone « C » est la concentration totale du carbone de toutes les molécules en phase aqueuse dans lesquelles il apparaît. Dans MARTHE-PHREEQC ces totaux sont appelés « composants »

Volumes Finis : C'est une méthode de discrétisation des équations, notée « V.F. », dans laquelle le domaine est découpé en volumes unitaires, appelés mailles, de volumes variables. Chaque maille est caractérisée par : le nombre de mailles voisines, la surface d'échange avec chaque voisine, la distance de son centre au centre de chaque voisine.

WinMarthe : Préprocesseur graphique pour la préparation et la visualisation des données lors d'une modélisation avec MARTHE. Après avoir préparé les données, on peut cependant choisir d'utiliser le moteur de calcul MARTHE sans passer par WinMarthe. Cette utilisation concerne surtout les gros domaines dont les temps de calcul sont longs et qui demandent beaucoup de mémoire.

Zone Non Saturée : La Zone Non Saturée (ZNS) est la région du sol, ou d'un aquifère libre, située au-dessus de la surface libre. Dans MARTHE on peut choisir

- Un schéma de calcul « classique » dans lequel l'épaisseur située en dessous de la surface libre a la perméabilité nominale, et la partie située au-dessus a une perméabilité nulle.
- Ou bien un « schéma de calcul en ZNS » dans lequel la perméabilité en tout point dépend de l'état de la saturation en eau : les calculs sont alors décrits par l'équation de Richards.

ZNS : voir « Zone Non Saturée ».

11. Références bibliographiques

- Appelo, C.A.J., and A. Dimier. (2004). *Geochemistry, Groundwater and Pollution: Learning by Modeling*. Albuquerque.
- Appelo, C.A.J., and Postma, Dieke. (2005) - *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.): Leiden, The Netherlands, A.A. Balkema, 649 p.
- Appelo, C.A.J. and Rolle, M. (2010), PHT3D: A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media. *Groundwater*, 48: 627–632. doi: 10.1111/j.1745-6584.2010.00732.x
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-6584.2010.00732.x/epdf>
- Chambers, L.A., Wadsley, M.W. and Brereton, G.J., (1993). Modelling halite formation and brine densities: comparison of non-marine and seawater brines. *Seventh Symp. Salt*, 1, 533-538, Elsevier.
- Engesgaard, P., Kipp, K.L. (1992) - A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: A case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour. Res. Vol. 28 (10)*, 2829–2843. doi:[10.1029/92WR01264](https://doi.org/10.1029/92WR01264).
- Henning, P. & Post, V. (2010) - PHT3D - A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media. User's Manual v2.10.
http://gmsdocs.aquaveo.com/PHT3D_manual_v210.pdf (Accès : Décembre 2015).
- Parkhurst, D.L. and Appelo C.A.J. (2013) - Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6–A43*.
- Parkhurst, D.L., Kipp, K.L., and Charlton, S.R. (2010) - PHAST Version 2—A program for simulating groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6–A35*, 235 p.
<http://pubs.usgs.gov/tm/06A35/>
- Parkhurst, D.L. and Wissmeier, L. (2015) - PhreeqcRM: A reaction module for transport simulators based on the geochemical model PHREEQC. *Advances in Water Resources* 83(2015) 176-189.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.06.001>
- Sun, Y., Petersen, J.N., Clement, T.P. (1999) - Analytical solutions for multiple species reactive transport in multiple dimensions. *Journal of Contaminant Hydrology* 1999; 35:pp.429–440.
[doi:10.1016/S0169-7722\(98\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00105-3)
- Thiéry, D. (2006) – Didacticiel du préprocesseur WinMarthe v4.0. Rapport final. BRGM/RP-54652-FR, 83 p., 48 fig.
<http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-54652-FR.pdf>. (Accès Déc. 2015).

- Thiéry, D. (2007) - Tutorial for the WinMarthe v4.0 pre-processor. BRGM/RP-54652-EN, 89 p., 48 fig.
- Thiéry, D. (2009) – Modèles d'hydrogéologie. *in Traité d'hydraulique environnementale – Volume 3 - Modèles mathématiques en hydrologie et en hydraulique fluviale*. Tanguy J.M. (Ed.) - Éditions Hermès - Lavoisier. Chapitre 4 pp. 95-117. ISBN 978-2-7462-1838-3.
- Thiéry, D. (2010a) – Modélisation des écoulements souterrains en milieu poreux avec MARTHE. *in Traité d'hydraulique environnementale – Volume 9 – Logiciels d'ingénierie du cycle de l'eau*. Tanguy J.M. (Ed.) - Éditions Hermès - Lavoisier. Chapitre 4 pp. 77-94. ISBN 978-2-7462-2339-4.
- Thiéry, D. (2010b) – Hydrogeologic Models. *in "Mathematical Models Volume 2, chapter 4, pp. 71-92 • Environmental Hydraulics Series"*. Tanguy J.M. (Ed.) – Éditions Wiley/ISTE London. ISBN: 978-1-84821-154-4.
- Thiéry, D. (2010c) – Groundwater Flow Modeling in Porous Media Using MARTHE. *in "Modeling Software Volume 5, Chapter 4, pp. 45-60 • Environmental Hydraulics Series"*. Tanguy J.M. (Ed.) – Éditions Wiley/ISTE London. ISBN: 978-1-84821-157-5.
- Thiéry, D. (2015a) – Code de calcul MARTHE - Modélisation 3D des écoulements dans les hydrosystèmes - Notice d'utilisation de la version 7.5. BRGM/RP-64554-FR, 306 p., 150 fig.
- Thiéry, D. (2015b) – Modélisation 3D des écoulements en Zone Non Saturée avec le code de calcul MARTHE – version 7.5. BRGM/RP-64495-FR. 87 p., 32 fig.
- Thiéry, D. (2015c) – Modélisation 3D du transport de masse et du transfert thermique avec le code de calcul MARTHE – version 7.5. BRGM/RP-64765-FR, 324 p., 158 fig.
- Thiéry, D. (2015d) – Didacticiel du code de calcul MARTHE v7.5. Exploration des fonctionnalités de modélisation des hydrosystèmes. Rapport BRGM/RP-64997-FR. 277 p., 170 fig.
- Šimůnek, J., Šejna, M., van Genuchten, M. Th. (2006) - The HYDRUS Software Package for Simulating the Two- and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media - User Manual - Version 1.0. http://ars.usda.gov/sp2UserFiles/Place/53102000/pdf_pubs/P2164.pdf (Accès Déc. 2015).
- Van Genuchten M.T. (1980) - A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, p. 892-898.
- Wexler, E.J. (1992) Analytical solutions for one-, two-, and three-dimensional solute transport in ground-water systems with uniform flow, 190 p. http://pubs.usgs.gov/twri/twri3-b7/pdf/TWRI_3-B7.pdf
- Wissmeier, L., Thiéry, D. (2014) - Implementation of the Base Functionality of PhreeqcRM as Reaction Engine for MARTHE. Final Project internal Report n°2774.



Centre scientifique et technique
Direction Direction Eau, Environnement et Écotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr