

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Cours de physique du sol

TRANSPORT DE SUBSTANCES SOLUBLES

Copie des transparents

Version provisoire

Prof. A. Mermoud

Janvier 2006

Pollution diffuse

Résulte d'opérations pratiquées sur de grandes surfaces.

- ➔ **source de pollution et voies de transport dispersées dans l'environnement**
- ➔ **apports intermittents; transport lié aux conditions météorologiques**

(pollution d'origine agricole, retombées atmosphériques,...)

Pollution ponctuelle

Emissions polluantes bien localisées dans l'espace.

- ➔ **source de pollution discrète, repérable et souvent quantifiable**

(décharges, chantiers, fuites, fosses septiques,...)

Pollution des sols et des eaux souterraines

- Intensification de l'agriculture → pollution **diffuse**

Traitements phytosanitaires (pesticides, herbicides,...) et amendements minéraux ou organiques (fertilisants, fumures, boues d'épuration, compost, etc.)

→ Largage de substances organiques ou minérales toxiques, de métaux lourds, etc.

- Industrialisation intensive → pollution **ponctuelle**

- Concentration urbaine

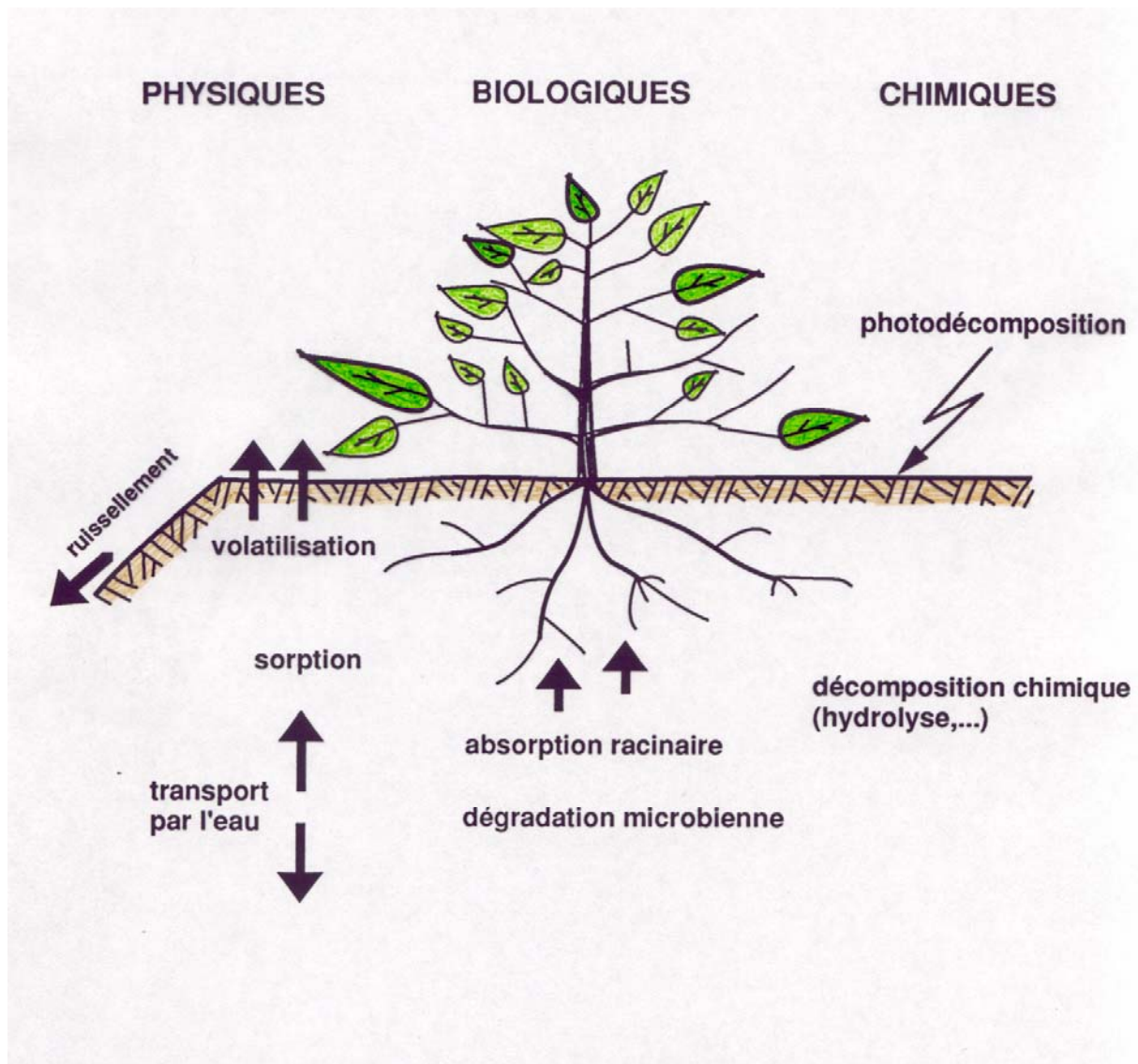
- *décharges urbaines ou industrielles*
- *déversement de produits toxiques accidentels ou prémédités*
- *fuites de citernes, ruptures de conduites, etc.*
- *fosses septiques*
- *désherbage des voies ferrées*
- *lessivage des routes*
- *déposition atmosphérique*

Agrochemicals

- **Pesticides** designed to destroy pests
- **Fertilizers** which are added to a soil to supply one or more nutrients essential to plant growth (N, P, K, etc.).

Agrochemicals use has dramatically increased since a few decades.

However, since the mid of 1980s, fertilizer and pesticide use has increasingly been questioned, mainly because of environmental concerns.



Facteurs influençant le comportement d'une substance chimique dans le sol

Transferts de substances chimiques

Processus de base associés au transport:

- convection
- diffusion moléculaire
- dispersion mécanique

Processus supplémentaires:

- sorption
- volatilisation
- dégradation
- prélèvement par les végétaux
- photodécomposition
- précipitations chimiques, mise en solution, etc.

Column experiments for studying solute transport

Graphical representation of effluent measurements:
effluent curves or breakthrough curves (BTC)

C vs. time t

C : effluent concentration

C vs. volume of effluent $V = A q t$

A : cross-sectional area of the column

q : volumetric fluid flux density

C/C_o vs. pore volume $T = V / V_o = v t / L$

C_o : concentration of the applied solution

C/C_o : relative concentration

V_o : vol. of solution in the column ($V_o = A L \theta$)

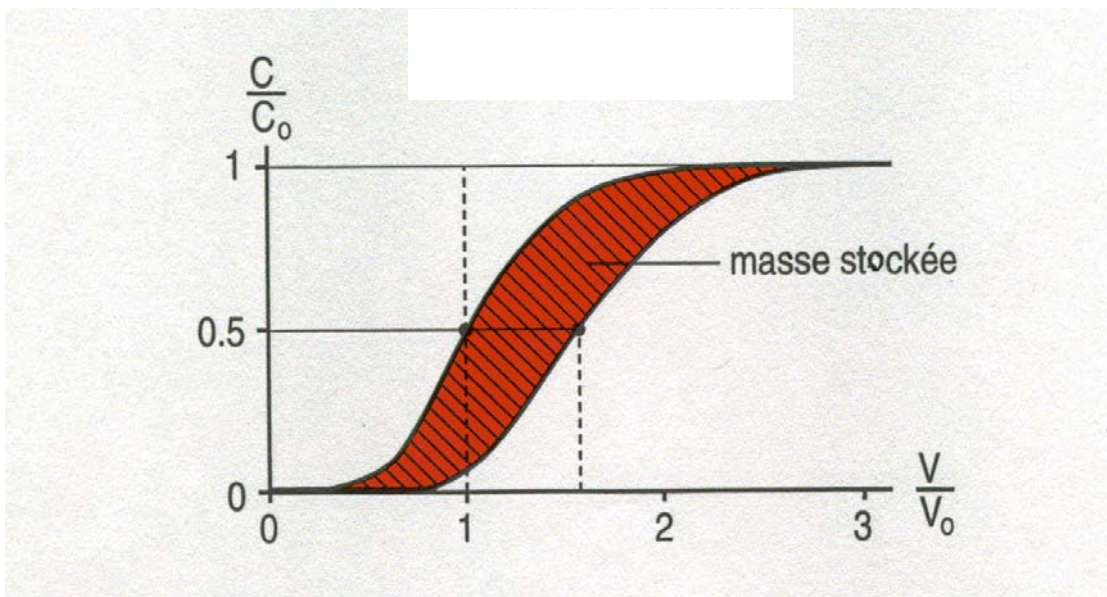
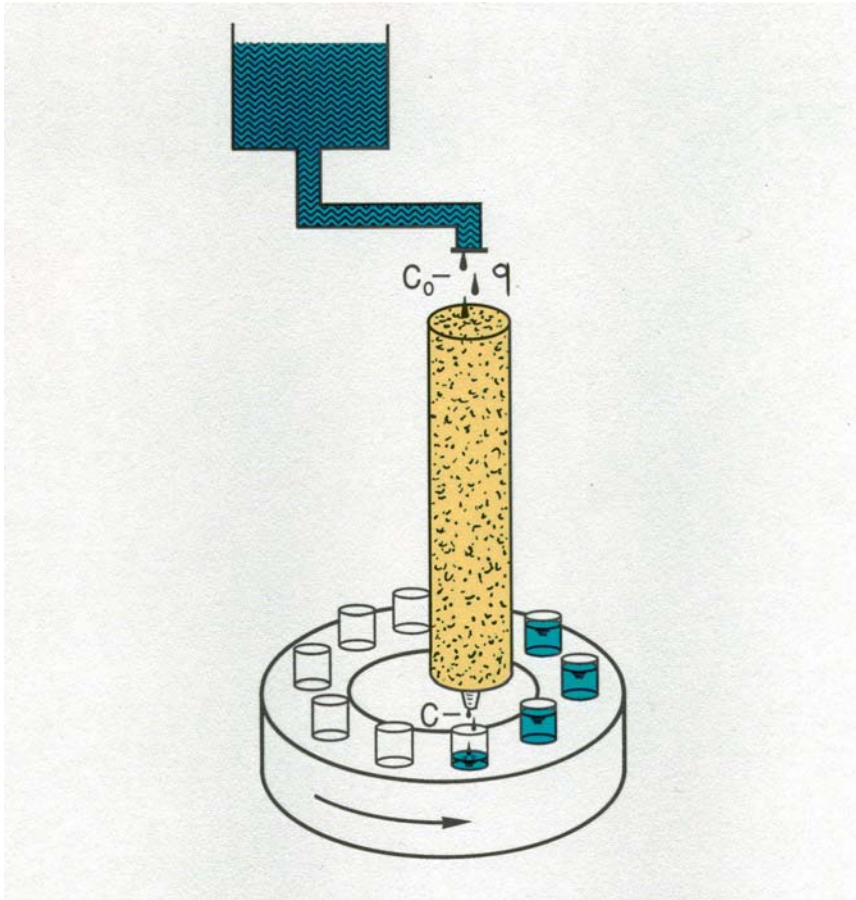
V/V_o : pore volume

L : length of the column

θ : volumetric water content

v : average pore water velocity

The analysis of BTC is greatly facilitated by plotting relative concentration vs. pore volumes (dimensionless variables).



Breakthrough curve

Partition d'une substance organique dans un sol

Une substance peut se retrouver dans l'une des 3 phases:

- phase liquide (solution du sol) : C_L ($\text{kg}_{\text{sub}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{eau}}$)
- phase solide (particules de sol) : C_S ($\text{kg}_{\text{sub}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{sol}}$)
- phase gazeuse (air du sol) : C_G ($\text{kg}_{\text{sub}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{air}}$)

La concentration totale de substance C_T , exprimée en ($\text{kg}_{\text{sub}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{sol}}$) vaut:

$$C_T = \rho C_S + \theta C_L + \varepsilon_a C_G$$

ρ : masse volumique apparente sèche du sol ($\text{kg}_{\text{sol}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{sol}}$)

θ : teneur en eau volumique du sol ($\text{m}^3_{\text{eau}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{sol}}$)

ε_a : teneur en air volumique ($\text{m}^3_{\text{air}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{sol}}$)

Description mathématique du transport de substances solubles*

1.- Equation dynamique

- flux diffusif phase liquide $q_d = - D_d \theta \frac{\partial C_L}{\partial z}$
- flux convectif phase liquide $q_c = q C_L$
- flux dispersif phase liquide $q_m = - D_m \theta \frac{\partial C_L}{\partial z}$
- flux diffusif phase gazeuse $q_g = - D_G \frac{\partial C_G}{\partial z}$

→ flux total: $q_s = q C_L - D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_G \frac{\partial C_G}{\partial z}$

avec: $D_L = D_d + D_m$

2.- Equation de continuité

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} + \sum \Phi_i$$

3.- Equation générale du transport

$$\frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon C_G)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} + D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \Phi_i$$

Transport de substances chimiques (substances non volatiles)

1.- Equation dynamique

- *flux diffusif* $q_d = - D_d \theta \frac{\partial C_L}{\partial z}$

- *flux convectif-dispersif*

- *flux convectif* $q_c = q C_L$

- *flux dispersif* $q_m = - D_m \theta \frac{\partial C_L}{\partial z}$

→ *flux total:* $q_s = q C_L - D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z}$ avec: $D_L = D_d + D_m$

2.- Equation de continuité

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} + \sum \Phi_i$$

3.- Equation générale du transport

$$\frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \Phi_i$$

Coefficients de diffusion et de dispersion dans la phase liquide

1.- Coefficient de diffusion D_d

$$D_d = D_o \tau$$

D_o : coefficient de diffusion dans l'eau libre
(ordre de grandeur: $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

τ : facteur de tortuosité

$\tau = 0.66$ (Penman)

$\tau = \theta^{10/3} / \theta_s^2$ (Millington et Quirk)

2.- Coefficient de dispersion mécanique D_m

$$D_m = \lambda v^n$$

n : constante, souvent proche de 1

λ : dispersivité; sols remaniés: $\lambda < 1 \text{ cm}$
sols en place: λ généralement $> 1 \text{ cm}$

3.- Coefficient de dispersion D_L

$$D_L = D_d + D_m = D_o \tau + \lambda v^n$$

Transport de substances solubles

Equation générale du transport:

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon C_G)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} + D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \phi_i$$

Cas particuliers

a) Substance non volatile ($C_G = 0$):

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \phi_i$$

Régime hydrodynamique uniforme (q et θ constants):

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \sum \phi_i$$

$v = q/\theta$: vitesse moyenne de pores

b) Substance non volatile, conservative ($C_G = 0$ et $\sum \phi_i = 0$):

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right)$$

Régime hydrodynamique uniforme:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Transport de substances solubles

Equation générale du transport:

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon C_G)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} + D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \phi_i$$

Cas particuliers (suite)

c) Substance non volatile, conservative, non réactive

($C_G = 0$, $\sum \phi_i = 0$ et $C_S = 0$):

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right)$$

Régime hydrodynamique uniforme:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Examples of boundary conditions

- **Concentration-type BC** (first-type or Dirichlet type):

$$C(0,t) = C_0 \quad t > 0 \quad (\text{upper BC})$$

$$C(L,t) = C_L \quad t > 0 \quad (\text{lower BC})$$

C_0 and C_L : prescribed concentrations

L : lower limit of the study domain

- **Flux-type BC** (third-type or Cauchy type):

$$\left(-D_L \theta \frac{\partial C}{\partial z} + qC \right) \Big|_{z=0} = qC_0 \quad (\text{upper BC})$$

$$\left(-D_L \theta \frac{\partial C}{\partial z} + qC \right) \Big|_{z=L} = qC_L \quad (\text{lower BC})$$

C_0 and C_L : specified flux at the upper and bottom boundaries, respectively

Solution analytique de l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

Pour une injection par échelon et une condition de concentration à l'entrée:

- Milieu semi-infini $(0 \leq z \leq \infty)$
- C. I. : $C(z,0) = 0$ $z \geq 0$
- C. L. supérieure : $C(0,t) = C_0$ $t > 0$
- C. L. inférieure : $C(\infty,t) = 0$ $t > 0$

Solution

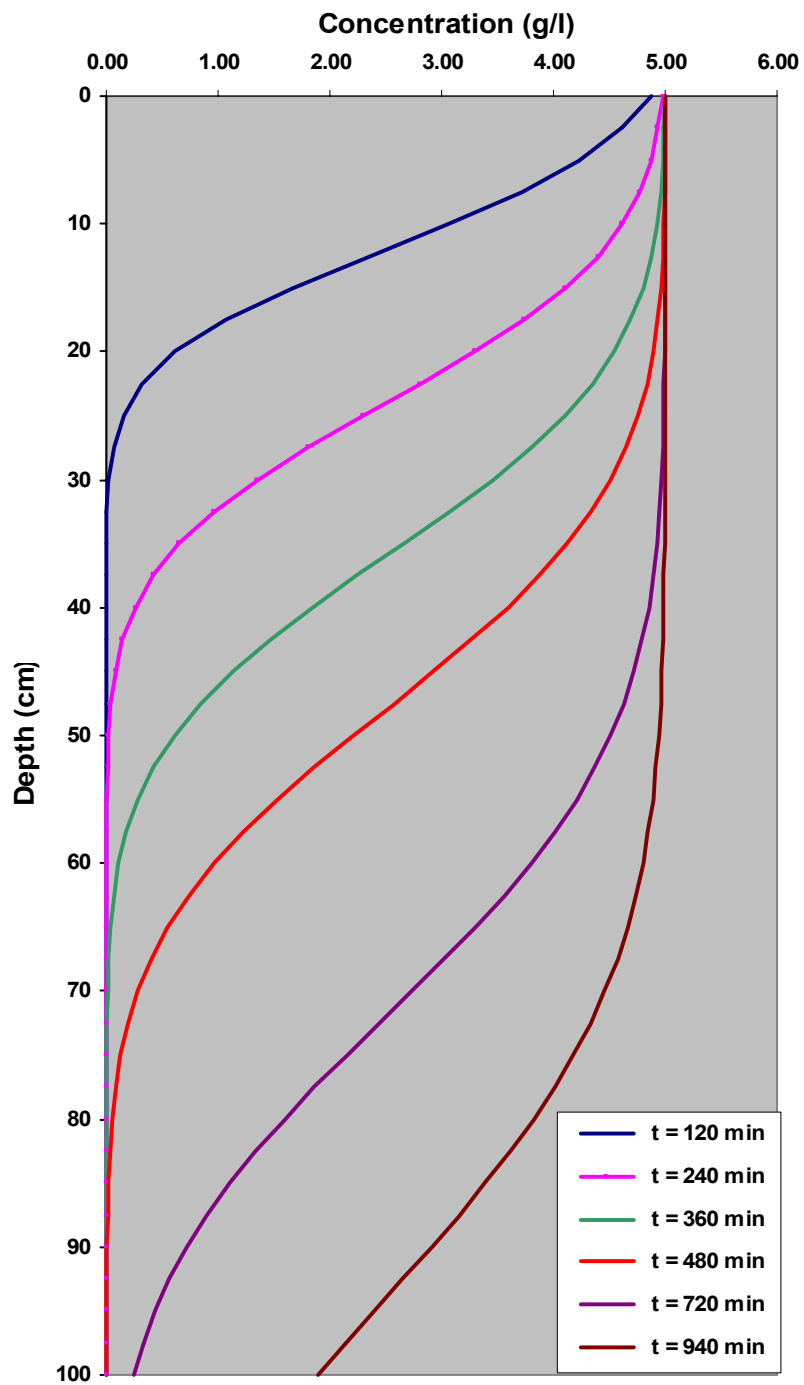
$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{z - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$$

avec: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$

complément à la fonction d'erreur

Step application

Concentration-type input BC



Solution analytique de l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

Pour une injection par échelon et une condition de flux à l'entrée:

- Milieu semi-infini ($0 \leq z \leq \infty$)
- C. I. : $C(z,0) = 0$ $z \geq 0$
- C. L. supérieure : $Cv - D \frac{\partial C}{\partial z} = C_0 v$ $t > 0$
- C. L. inférieure : $C(\infty, t) = 0$ $t > 0$

Solution

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{z - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + \frac{2vt}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{(z - vt)^2}{4Dt} \right) - \left(1 + \frac{zv}{D} + \frac{v^2 t}{D} \right) \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$$

avec: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$

complément à la fonction d'erreur

Solution analytique de l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

Pour une injection par créneau de durée τ et une condition de concentration à l'entrée:

- Milieu semi-infini $(0 \leq z < \infty)$
- C. I. : $C(z,0) = 0$ $z \geq 0$
- C. L. supérieure : $C(0,t) = C_0$ $0 \leq t < \tau$
 $C(0,t) = 0$ $t \geq \tau$
- C. L. inférieure : $C(\infty,t) = 0$ $t \geq 0$

Solution

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{z - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{z - v(t - \tau)}{\sqrt{4D(t - \tau)}} \right) + \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + v(t - \tau)}{\sqrt{4D(t - \tau)}} \right) \right]$$

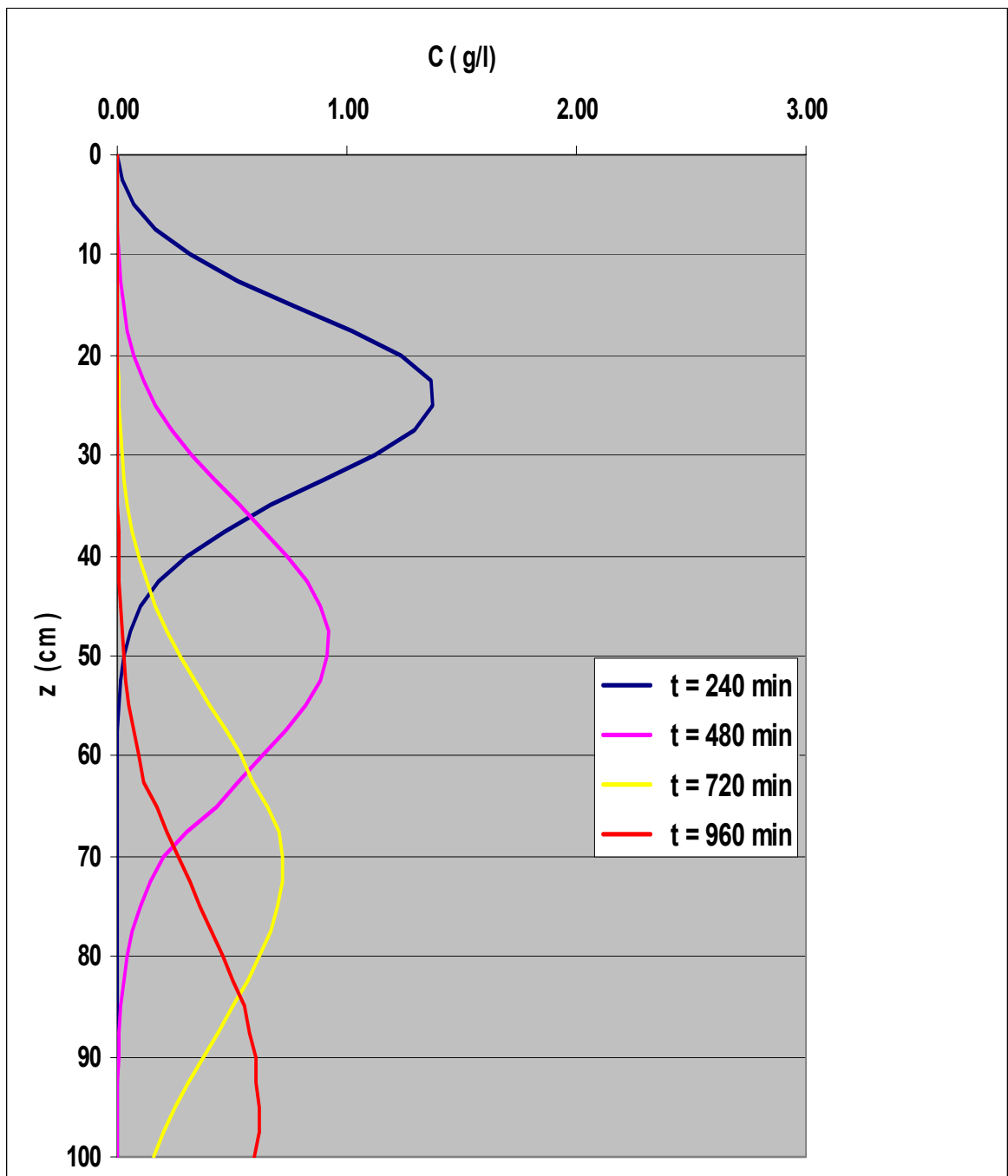
avec: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$

complément à la fonction d'erreur

Pulse application

Concentration-type input BC

$D_L = 0.2 \text{ cm}^2/\text{min}$
 $v = 0.1 \text{ cm}/\text{min}$
 $C_o = 5 \text{ g}/\text{l}$
 $\tau = 60 \text{ min}$



Transferts couplés eau - solutés

Equation générale du transfert d'eau

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} + r_w$$

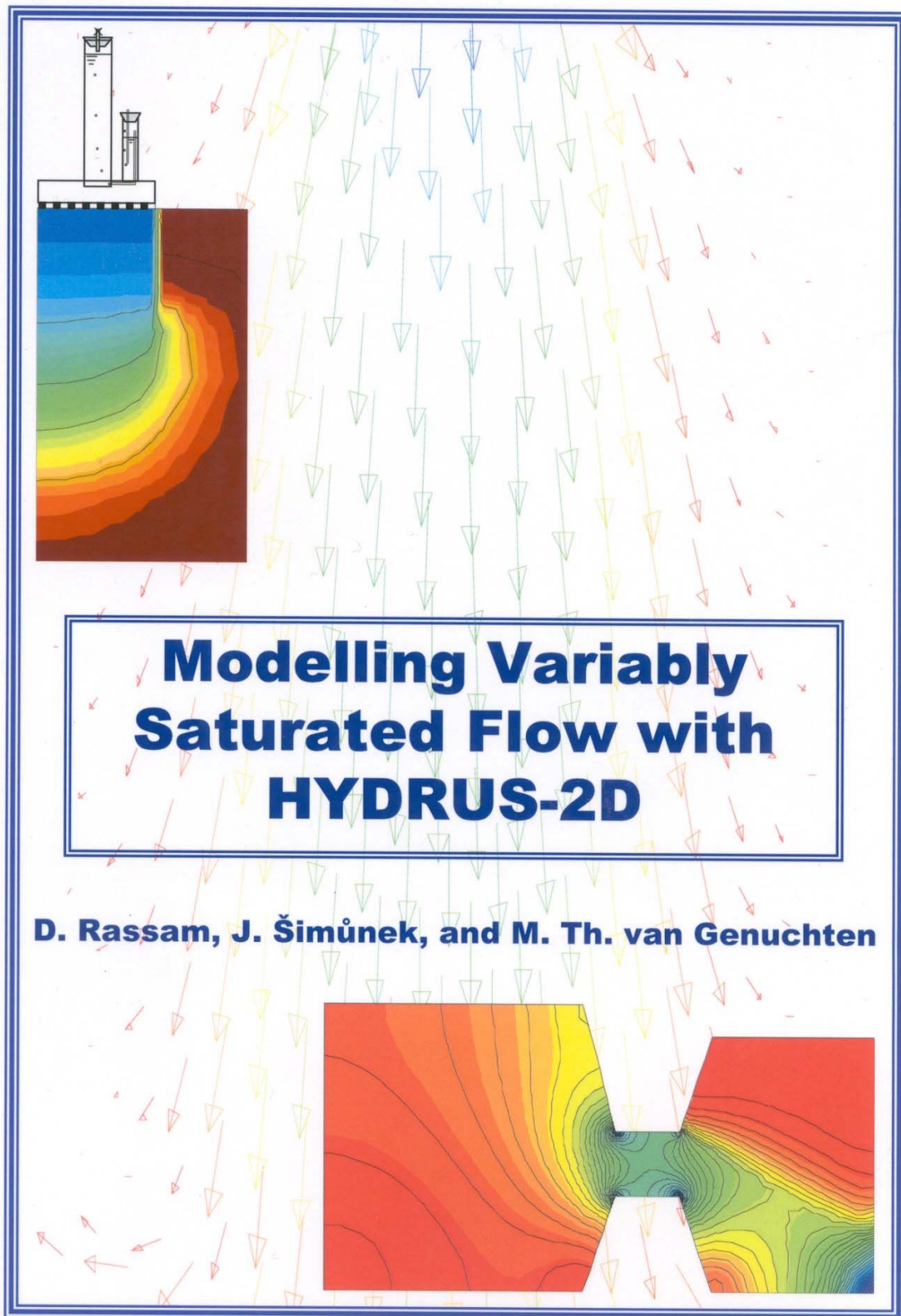
Equation générale du transport de solutés

$$\frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon C_G)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} + D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \Phi_i$$

- θ : humidité volumique
- C : concentration
- ρ : masse volumique sèche du sol
- ε : fraction volumique de la phase gazeuse
- D_L : coefficient de dispersion dans la phase liquide
- D_G : coefficient de diffusion dans la phase gazeuse
- q : flux de solution
- Φ_i : taux d'apport ou de perte de soluté dans le sol
- $D(\theta)$: diffusivité hydraulique
- $K(\theta)$: conductivité hydraulique
- r_w : taux d'extraction d'eau par les racines

The complete mathematical model includes:

- ➔ **the basic equation(s)**
- ➔ **the values of the parameters of the model**
- ➔ **the initial conditions**
- ➔ **the boundary conditions**
- ➔ **the description of the geometry of the system (study domain)**



Example of software solving the soil water flow and the solute transport equations

Factors influencing sorption

- *properties of the chemical*

- chemical structure (polarity and size)
- physico-chemical properties (solubility in water, vapor pressure, chemical and biological stability, photosensitivity, etc.)

- *properties of the soil*

- clay content and type of clay
- OM content
- oxides and hydroxides content
- soil structure, etc.

- *environmental conditions*

- temperature, pH, ionic composition, water content, etc.

Nature des colloïdes	CEC (meq/100g)	Surface spécifique (m²/g)
Matière organique	200 à 500	500 à 800
Vermiculite	100 à 150	600 à 800
Montmorillonite	80 à 150	600 à 800
Illite	10 à 40	65 à 100
Kaolinite	3 à 15	7 à 30
Oxydes et hydroxydes	2 à 6	100 à 800

**Capacité d'échange et surface spécifique de quelques
éléments colloïdaux**

Isothermes

Caractérisent les échanges ioniques entre la solution de sol et la phase solide du sol.

Elles expriment la relation entre:

- la concentration de la phase liquide C_L
- la concentration de la phase solide C_S

Catégories d'isothermes

Instantanées réversibles

- linéaires: $C_S = K_D C_L$
- non linéaires: $C_S = K_F C_L^N$ (Freundlich)
- $C_S = \frac{C_{\max} K C_L}{1 + K C_L}$ (Langmuir)

Non instantanées (cinétique d'échange)

- généralement: $\frac{\partial C_S}{\partial t} = \alpha (K_D C_L - C_S)^1$

Non réversibles

¹ Loi de premier ordre à isotherme linéaire

Evaluation of adsorption properties

Two experimental techniques are commonly used in the laboratory:

- **Batch equilibrium tests** on soil suspensions prepared with previously air-dried soil, ground and mixed with various concentrations of the contaminant solution. The corresponding physical situation is one of a completely dispersed soil system where all the soil particles surfaces are available for interactions with the contaminant. Common practice is to use solution/soil ratio of 2:1, 5:1 or 10:1, together with proper agitation at a constant temperature.
- **Soil column tests:** column studies are more representative of the field conditions (continuous flow, access to sorption sites, liquid/solid ratio, etc.) but they are more labour intensive.

Determination of isotherms through batch tests



C_1, V, M

C_2, V, M

C_3, V, M

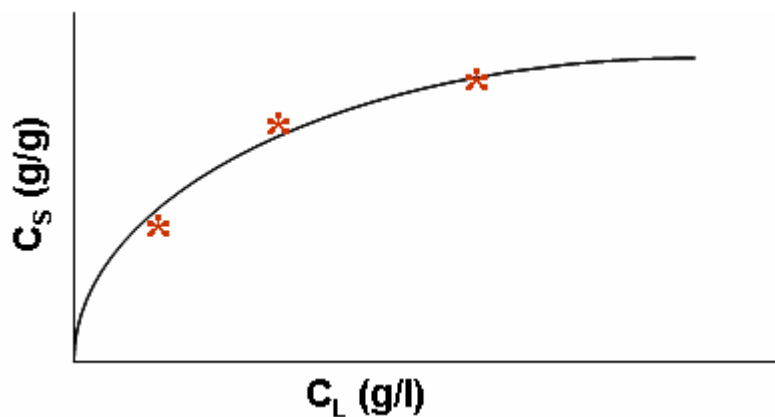
C_i : initial concentration

V : volume of solution

M : mass of soil

Procedure:

- add soil and solute, equilibrate
- measure equilibrium concentration C_L
- calculate $C_S = (C_i - C_L) V/M$
- plot C_S versus C_L



Non linear isotherm

Coefficient de distribution normalisé

Pour des pesticides hydrophobes (non ioniques et non polaires), une relation linéaire est fréquemment décelée entre le coefficient de distribution K_D et la teneur en carbone organique f_{oc} du sol:

$$K_D = K_{oc} f_{oc}$$

f_{oc} : taux de carbone organique du sol (kg.kg⁻¹)

$$f_{oc} = \frac{\text{masse de carbone organique du sol}}{\text{masse de sol sec}}$$

Le coefficient de proportionnalité K_{oc} dit **coefficient de distribution normalisé** (m³.kg⁻¹) varie relativement peu pour un pesticide donné.

Connaissant la valeur de K_{oc} et la teneur en carbone organique d'un sol, on peut en déduire K_D .

Transport de substances solubles

Equation générale pour une substance non volatile conservative:

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right)$$

En régime hydrodynamique permanent:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

*Cas d'une **isotherme linéaire instantanée** ($C_S = K_D C_L$):*

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} K_D \right) \frac{\delta C_L}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C_L}{\delta z^2} - v \frac{\delta C_L}{\delta z}$$

ou encore:

$$R \frac{\delta C_L}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C_L}{\delta z^2} - v \frac{\delta C_L}{\delta z}$$

en posant:

$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_D$: facteur de retard

$v = \frac{q}{\theta}$: vitesse moyenne de pores

Transport d'une substance soluble réactive en régime hydrodynamique uniforme

Equation générale pour une substance inerte, non volatile:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Cas d'une **isotherme linéaire instantanée** ($C_S = K_D C_L$):

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} K_D\right) \frac{\delta C_L}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C_L}{\delta z^2} - v \frac{\delta C_L}{\delta z}$$

soit, en posant: $R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_D$: facteur de retard

$v = \frac{q}{\theta}$: vitesse moyenne de pores = vitesse moyenne de l'eau

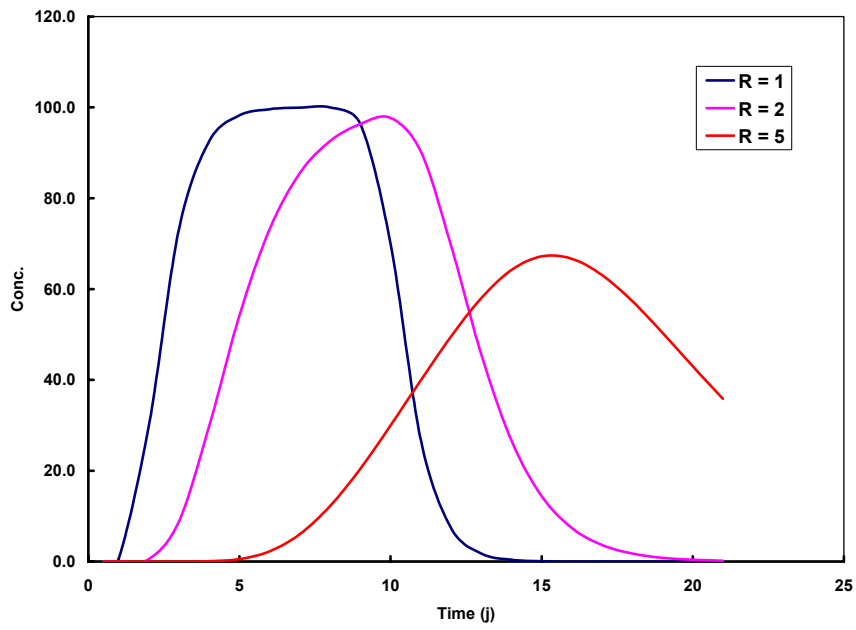
$$R \frac{\delta C_L}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C_L}{\delta z^2} - v \frac{\delta C_L}{\delta z}$$

ou encore:

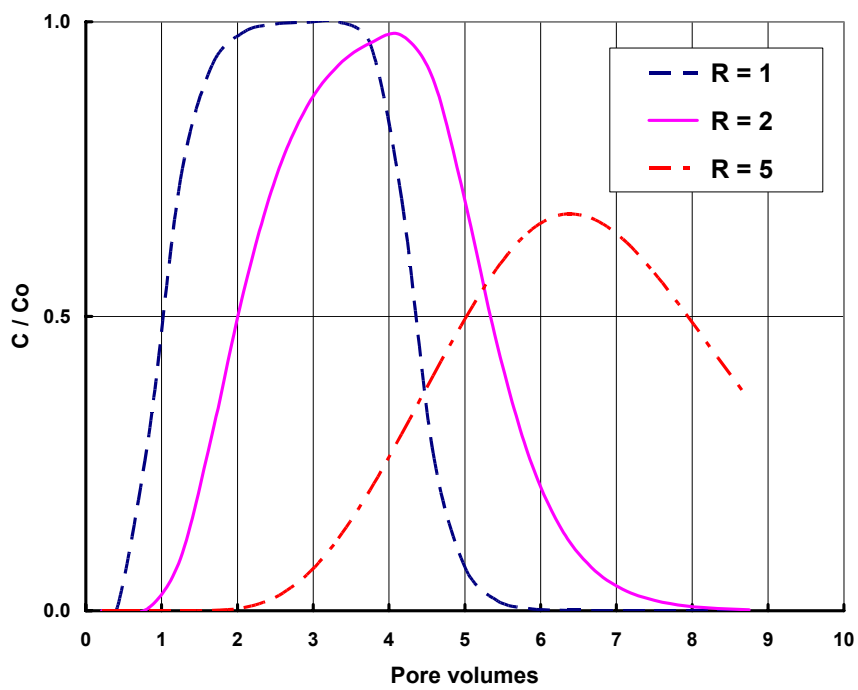
$$\frac{\delta C_L}{\delta t} = \frac{D_L}{R} \frac{\delta^2 C_L}{\delta z^2} - \frac{v}{R} \frac{\delta C_L}{\delta z}$$

$u = \frac{v}{R}$: vitesse moyenne du soluté

Le soluté se déplace donc à une vitesse R fois plus faible que l'eau.



Effect of the retardation factor R on the BTCs



Mobility of a pesticide according to the value of the retardation factor R

1	Highly mobile
1 – 2	Mobile
2 – 3	Moderately mobile
3 – 10	Slightly mobile
> 10	≈ non – mobile

Transport d'un traceur en régime hydrodynamique uniforme

Traceur: substance non volatile, non adsorbée, non dégradée (inerte)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad v : \text{vitesse moyenne de l'eau}$$

Observations :

- en l'absence de dispersion ($D = 0$) : effet piston
- les courbes d'élution se coupent au point central (1, 0.5)
- **temps de parcours moyen du traceur (de l'eau): $\bar{t} = L/v$**

Transport d'une substance inerte interactive en régime hydrodynamique uniforme

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_S + \theta C_L) = D \theta \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C_S}{\partial t} + \frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Pour une isotherme d'adsorption linéaire : $C_S = K_D C_L$

$$\left(\frac{\rho K_D}{\theta} + 1 \right) \frac{\partial C_L}{\partial t} = R \frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z} \quad R : \text{facteur de retard}$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

$D_R = D/R$ et: $u = v/R$: **vitesse moyenne du soluté**

Temps de parcours moyen du soluté: $\bar{t}_R = \frac{L}{u} = \frac{RL}{v} = R \bar{t}$

Range of K_D , K_{oc} and K_{ow} values

- $0 \leq K_D < 30$ and more (dimensionless)

$$R = 1 + \rho K_D / \theta$$

If ρ in g/cm^3 (e. g. $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$), K_D in cm^3/g (dimensionless) and $\theta = 0.2$:

$$1 < R < 225$$

Heavy metals $R \sim 50$

Cations $R \sim 5$

- $0 < K_{oc} < 5000$
- K_{ow} relatively similar to K_{oc}

Cinétique des processus de sorption

L'hypothèse d'un équilibre instantané parfaitement réversible (LEA: Local Equilibrium Assumption) est fréquemment prise en défaut.

Pour décrire le taux d'échange, on fait couramment appel à une cinétique de premier ordre à isotherme linéaire:

$$\frac{\delta C_S}{\delta t} = \alpha (K_D C_L - C_S)$$

La cinétique d'échange peut être conceptualisée sous la forme de modèles bicontinus:

- au niveau des processus physiques: *modèle à deux régions d'eau* ou *modèle avec échange latéral*
- au niveau des processus chimiques: *modèle à deux sites*

Dégradation des substances organiques

Essentiellement photodécomposition, dégradation chimique et biologique.

- Facteurs d'influence

- propriétés de la substance
- propriétés du sol
- ambiance physico-chimique: T°, pH, θ , etc.

- Loi de dégradation de 1^{er} ordre couramment retenue:

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad \text{soit:} \quad C = C_0 e^{-\lambda t}$$

C : concentration au temps t

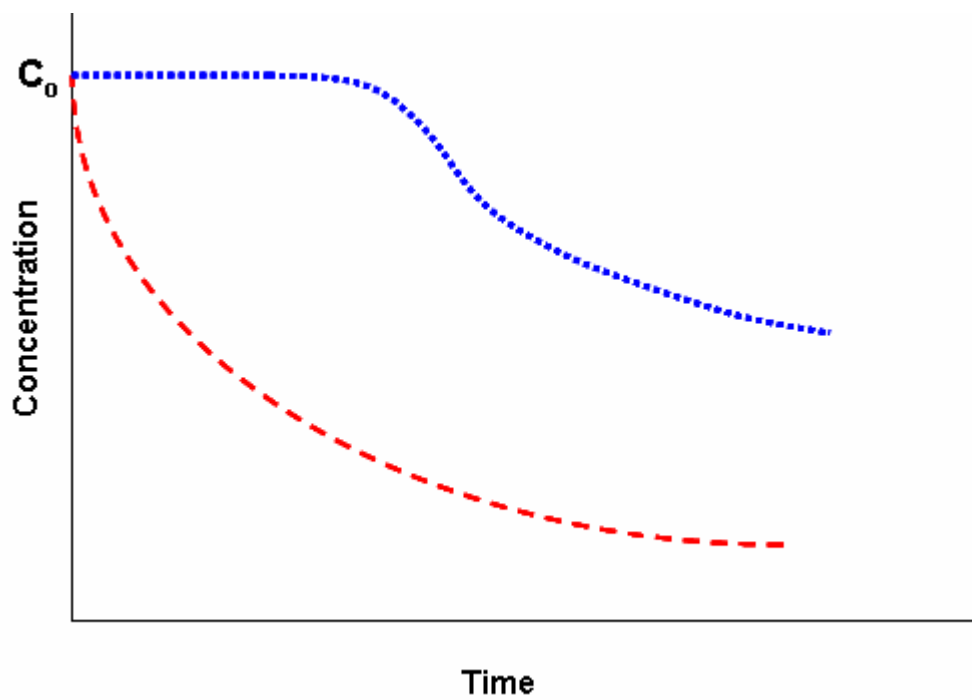
C₀ : concentration initiale

λ : constante de dégradation

Constante de dégradation λ et demi-durée de vie $t_{1/2}$ sont liées par la relation:

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

Kinetics of degradation



----- First-order law $(C = C_0 e^{-\lambda t})$

..... Degradation after an acclimatization period

Transport de substances solubles avec dégradation

Equation générale du transport de substances non volatiles:

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right) + \sum \phi_i$$

Cas particulier d'une dégradation de premier ordre dans les phases solide et liquide:

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \quad \rightarrow \quad \frac{dC}{dt} = -\lambda C$$

Dégradation dans la phase liquide:

$$\frac{dC_L}{dt} = -\lambda_L C_L \quad (\text{kg/m}^3_{\text{eau}} \cdot \text{s}) \quad \frac{dC_L}{dt} = -\theta \lambda_L C_L \quad (\text{kg/m}^3_{\text{sol}} \cdot \text{s})$$

Dégradation dans la phase solide:

$$\frac{dC_S}{dt} = -\lambda_S C_S \quad (\text{kg/kg}_{\text{sol}} \cdot \text{s}) \quad \frac{dC_S}{dt} = -\rho \lambda_S C_S \quad (\text{kg/m}^3_{\text{sol}} \cdot \text{s})$$

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right) - \theta \lambda_L C_L - \rho \lambda_S C_S$$

Transport de substances solubles avec dégradation et sorption

Substance non volatile – Dégradation de premier ordre dans les phases solide et liquide:

$$\frac{\partial(\theta C_L)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho C_S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \theta \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L \right) - \theta \lambda_L C_L - \rho \lambda_S C_S$$

Cas particulier du régime hydrodynamique uniforme et isotherme linéaire ($C_S = K_D C_L$):

$$\rho K_D \frac{\partial C_L}{\partial t} + \theta \frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \theta \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_L}{\partial z} - \theta \lambda_L C_L - \rho \lambda_S K_D C_L$$

soit, en divisant par θ :

$$\left(\rho \frac{K_D}{\theta} + 1 \right) \frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C_L}{\partial z} - \left(\lambda_L + \frac{\rho \lambda_S K_D}{\theta} \right) C_L$$

ou encore:

$$R \frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial z} - \lambda C_L$$

en posant:

- $R = 1 + \rho \frac{K_D}{\theta}$: facteur de retard
 $v = q/\theta$: vitesse moyenne de pores
 $\lambda = \lambda_L + \frac{\rho \lambda_S K_D}{\theta}$: constante de dégradation totale

Caractéristiques du pesticide

- 1) **Mobilité** exprimée par le coefficient de distribution normalisé K_{oc} :

<i>Classes de mobilité</i>	<i>K_{oc} (cm³eau/g_{oc})</i>
Non mobile	> 4000
Peu mobile	4000 - 500
Modérément mobile	500 - 75
Mobile	75 - 15
Très mobile	< 15

- 2) **Persistance** exprimée par la demi-durée de vie $t_{1/2}$ du pesticide :

<i>Classes de persistance</i>	<i>$t_{1/2}$ en jours</i>
Très faible	< 5
Faible	5 à 21
Modérée	22 à 60
Forte	> 60

<i>Ex. : Substance</i>	<i>K_{oc}</i>	<i>$t_{1/2}$</i>
DDT	215 000	env. 10 ans
Atrazine	72	70 jours
Picloram	26	140 jours

Mobilité potentielle d'un pesticide

Propriétés physico-chimiques de la substance

Solubilité à l'eau > 30 ppm

Faculté à être adsorbé $K_D < 5$ et $K_{OC} < 500$

Faculté à être dégradé

Faculté à se volatiliser

Caractéristiques du milieu

Type de sol (argile, MO, oxydes et hydroxydes, structure, activité biologique, ambiance physico-chimique, etc.)

Facteurs climatologiques et hydrogéologiques

Importance et répartition des précipitations

Profondeur de la nappe, recharge nette, etc.