## **MIGRATION DE POLLUANTS DISSOUS EN MILIEU SATURE**

# A. HOLEYMAN, Professeur Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique

RESUME : Les processus régissant la migration des polluants dissous en milieu souterrain saturé sont passés en revue. Après avoir caractérisé le milieu poreux, on décrit les phénomènes physiques et physico-chimiques de l'advection, la diffusion moléculaire, la dispersion cinématique et l'adsorption. Les équations différentielles décrivant mathématiquement ces phénomènes sont présentées, avec quelques solutions élémentaires correspondant à des conditions initiales et aux limites simples.

ABSTRACT : The processes governing the migration of pollutants in a saturated medium are reviewed. Following the characterization of the porous medium, the paper describes physical and physio-chemical processes such as advection, molecular diffusion, mechanical dispersion and adsorption. The differential equations describing those phenomena in mathematical terms are presented along with a few elementary solutions corresponding to simple initial and boundary conditions.

## 1. Pose du problème et approches de résolution

On désire étudier la migration d'un contaminant dissous dans un fluide perméant le sous-sol. L'état de contamination se caractérise par la concentration c (Eq. 1), rapport de la masse m de contaminant contenu dans un volume V de fluide.

$$c = \frac{m}{V}$$
(Eq. 1)

Le principe général de conservation de la masse au sein d'un élément du milieu considéré (Eq. 2) permet d'établir des équations différentielles dont les inconnues sont d'une part, le champ des vitesses ou une fonction potentielle relative au fluide et d'autre part, les flux du contaminant ou sa fonction de concentration.



Les processus qui contrôlent les flux de soluté entrant et sortant sont l'advection et la dispersion hydrodynamique. La dispersion comprend elle-même une composante mécanique due au mélange et une composante chimique due à la diffusion moléculaire. Le gain ou le déficit de la masse dissoute dans le volume représentatif se fait à l'intervention de processus

*physico-chimiques*: (a) par échanges entre la phase liquide et la phase solide tels que adsorption et précipitation, et (b) par réactions au sein de la phase liquide telles que réaction chimique, biochimique, et atténuation des éléments radioactifs. La présente communication se concentre sur les processus d'advection, de dispersion et d'adsorption, après avoir caractérisé les milieux dans et à travers lesquels se développe la migration des contaminants dissous.

# 2. Caractérisation du milieu

Le milieu au sens large comprend d'une part la phase solide poreuse, de composition chimique déterminée et d'autre part la phase liquide perméante, de composition chimique déterminée. La phase solide, bien que discontinue (solide/pore, Fig. 1), est assimilée à un milieu continu doté d'une porosité n (Eq. 3) en s'appuyant sur la notion de volume élémentaire représentatif (Fig. 2) et d'une perméabilité.

$$n = V_v / V_t \tag{Eq. 3}$$



Fig. 1 Exemples de structures de la phase solide et types de porosité associés



Fig. 2 Définition de la porosité et volume élémentaire représentatif

La compressibilité du squelette des grains est généralement négligée. La phase fluide perméante (eau, air, pétrole...) est assimilée à un milieu continu homogène, généralement incompressible, alors qu'elle est distribuée dans les pores du milieu poreux (Fig. 1).

L'interaction physico-chimique de l'eau avec les minéraux argileux est régie par la répartition des charges électriques à la surface des minéraux d'argile, la dipolarité de la molécule d'eau, et la nature et la concentration des ions dissous.. L'eau est adsorbée par attraction électrostatique du dipôle, par liens d'hydrogène, et par attraction électrostatique des ions dissous. La théorie de la double couche à l'interface solide - liquide établit la concentration à l'équilibre des ions chargés sous les effets antagonistes de l'attraction électrique et la diffusion chimique (Fig. 3).



*Fig. 3* Répartition des ions à proximité de la surface d'un minéral argileux selon le concept de la double couche diffuse

Cette théorie met en évidence le rôle de la capacité d'échange des cations (CEC), la surface spécifique et de l'activité (Eq. 4) de l'argile considérée. Le gel électrochimique de l'eau adsorbée (Fig. 3) est entre autres responsable de ce qu'on appelle l'eau immobile, qui ne doit pas être prise en compte dans le volume fluide en mouvement ( $V_{em}$ ). Ce dernier peut alors être défini par la porosité cinétique (Eq. 5),

$$A = I_p / \% < 2 \mu m \tag{Eq. 4}$$

$$n_c = V_{em} / V_t \tag{Eq. 5}$$

## 3. Advection

L'advection (aussi appelée convection) est un processus physique par lequel un contaminant est transporté suivant les lignes de courant du fluide dans lequel il est dissous. Le courant s'établit suite à une différence de potentiel. L'expression générale du potentiel, qui comprend des termes thermique, électrique et osmotique, est souvent réduite à sa composante hydraulique de niveau piézometrique (Eq. 6). Un soluté inerte se déplace à une vitesse  $v_s$  (vitesse de migration) obtenue au départ de la vitesse moyenne d'écoulement (ou flux unitaire moyen)  $\overline{v}$  et de la porosité cinétique (Eq. 7)

$$\varphi = z + \frac{u}{\gamma_p} \tag{Eq. 6}$$

$$\overline{v}_s = \overline{v} / n_c \tag{Eq. 7}$$

Le flux unitaire moyen v est généralement déterminé sur base de l'équation généralisée de Darcy (Eq. 8) associée à une expression de conservation de masse. Dans le cas du milieu poreux de perméabilité isotrope et homogène, on est amené à résoudre l'équation de Laplace (Eq. 9) pour les écoulements permanents incompressibles ou de Poisson (Eq. 10) pour les écoulements transitoires en tenant compte de la géométrie du problème et des conditions aux limites.

$$\overline{v} = \overline{-K_{ij}} \cdot \overline{grad \, \varphi} \quad (3-D) \quad \text{ou} \quad v = Ki \quad (1-D) \quad (Eq. 8)$$

$$\Delta \varphi = 0 \tag{Eq. 9}$$

$$\Delta \varphi = \frac{m_v \cdot \gamma_w}{K} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$
(Eq. 10)

La vitesse de migration fait ressortir l'importance à déterminer la porosité cinématique, qui est inférieure à la porosité totale. Dépendant du type de milieu, la vitesse de migration peut valoir 2 (sable, limons), 10 (argiles), voire 1000 fois (roches fissurées) la vitesse moyenne d'écoulement.

Le temps de transit est le temps mis par un contaminant pour traverser une couche saturée d'épaisseur L (Eq. 11). En supposant que les pores participent de manière homogène à la perméation du fluide, on peut estimer le flux massique d'advection (masse de contaminant traversant une surface unitaire du milieu poreux par unité de temps, exprimée en kg/m<sup>2</sup>/s) par l'équation 12.

$$t_t = \frac{L}{v_s} = \frac{n_c \cdot L}{K \cdot i}$$
(Eq. 11)

$$J_{A} = n \cdot v_{s} c = v \cdot c = Kic$$
 (Eq. 12)

Il faut distinguer la permanence de l'écoulement moyen de la permanence des conditions de contamination. La connaissance d'un réseau d'écoulement permanent peut servir à construire le champ de migration transitoire au départ d'une condition de concentration débutant à un temps considéré.

#### 4. Diffusion

Dans une solution, la diffusion est le mouvement de produits ioniques ou moléculaires dans la direction du gradient décroisssant de concentration, sous l'influence de leur activité cinétique

(agitation brownienne). Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick (Eq. 13), qui peut être considérée comme l'équivalent chimique de la loi de Darcy. Le coefficient de diffusion  $D_0$ varie de 1 10<sup>-9</sup> à 2 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s pour les électrolytes généralement rencontrés dans l'eau souterraine (Na+, K+, Mg++, Ca++, Cl-....); il augmente avec la température.

$$J_D = -D_o \frac{\partial c}{\partial s} \tag{Eq. 13}$$

Dans une phase liquide au repos imprégnant un milieu poreux, la vitesse de diffusion est beaucoup plus lente que celle observée dans l'eau seule à cause des obstacles que représentent les grains de la phase solide. On peut alors définir un coefficient effectif de diffusion  $D^*$  selon l'équation

$$D^* = TnD_o = \left(\frac{L}{L_m}\right)^2 nD_o \tag{Eq. 14}$$

avec L = Distance macroscopique et  $L_m = Distance$  microscopique

En pratique,  $D^*$  ne vaut que 1 à 50% de  $D_0$ . Par application du principe de conservation, on obtient la seconde loi de Fick (Eq. 15). Pour le problème unidimensionnel d'une colonne semiinfinie de sol contenant de l'eau pure et mise en contact au temps zéro avec une source de perméant de concentration  $c_0$ , la concentration dans la longueur de la colonne peut être estimée en fonction du temps au moyen d'une expression analytique (Eq. 16). La fonction complémentaire d'erreur (erfc) y intervenant, illustrée par l'exemple de la Figure 4, est évaluée numériquement par consultation de tables mathématiques ou utilisation de routine ou fonction programmée a l'ordinateur.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \,\Delta c \tag{Eq. 15}$$

$$c(x,t) = c_o \cdot erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right)$$
avec erfc (\beta) = 1 -  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^{\beta} e^{-\varepsilon^2} d\varepsilon$ 
(Eq. 16)



**Fig. 4** Etalement de soluté dû à la diffusion au cours du temps  $(t_1, t_2, ...)$  suite à une condition initiale  $(t_0)$  de mise en place d'un soluté de concentration  $C_0$  sur une tranche d'épaisseur de 2a

# 5. Dispersion cinétique

La dispersion dite "mécanique" ou cinétique est un processus physique par lequel les éléments dissous dans un perméant se redistribuent sous l'effet de l'advection, résultant en un étalement (dilution) des éléments considérés dans un espace et sur un temps plus étendus que ceux strictement définis par le champ des vitesses  $\overline{v}_s$ .

Cette dispersion s'explique sur le plan microscopique par trois mécanismes conduisant à des distributions hétérogènes du champ des vitesses locales (Fig. 5): (1) le profil des vitesses du perméant accuse un maximum au milieu des chenaux poreux et un minimum au contact avec les particules de sol, (2) la distribution de la vitesse locale d'écoulement le long d'un filet liquide varie en fonction de la section de passage offerte par les pores et (3) la tortuosité imposée par la nature granulaire des sols oblige les vitesses locales à s'écarter de la direction moyenne et offre de nombreuses possibilités de bifurcation.



Fig. 5 Variations de la vitesse du fluide dans les pores expliquant la dispersion cinétique

Ces trois facteurs peuvent également se concevoir sur un plan macroscopique. On peut enfin invoquer la turbulence de l'écoulement lorsque le nombre équivalent de Reynolds devient suffisant. Il y a lieu de distinguer la dispersion longitudinale (dans le sens de l'écoulement, Fig. 6) de la dispersion transversale (perpendiculaire à l'écoulement, Fig. 7).



**Fig. 6** Migration et étalement de soluté dû à l'advection et à la dispersion. Une tranche de soluté de concentration  $C_0$  a été mise en place dans l'intervalle x < (0,a) au temps  $t_0$ , au sein d'un écoulement uniforme vers la droite.



Fig. 7 Visualisation de la dispersion transversale

Le coefficient de dispersion mécanique longitudinal  $D_{\ell}$  est déterminé expérimentalement en alimentant une colonne soumise à un écoulement unidimensionnel d'eau pure avec une solution de traceur à concentration constante  $c_0$  à partir d'un certain moment (Fig. 8). La concentration du perméant à la sortie en fonction du temps permet de représenter une courbe de percée dont on extrait le coefficient de dispersion par ajustement à la solution analytique correspondant aux conditions initiales et limites de l'expérience.





- (a) Colonne expérimentale
- (b) Concentration de la solution d'alimentation (fonction escalier)
- (c) Concentration de la solution à la sortie
- (en pointillé pour un écoulement sans dispersion)
- (d) Profils de concentration le long de la colonne à différents instants

L'expérience montre que si l'on adopte l'hypothèse d'un comportement Fickien du processus de dispersion mécanique (Eq. 17) l'équation différentielle régissant la concentration (Eq. 18) possède une solution analytique donnée par l'équation 19. Les coefficients de dispersion longitudinal  $D_{\ell}$  et transversal  $D_t$  peuvent être mis en évidence par les cas illustrés à la Fig. 9.

$$J_{M} = D_{\ell} \cdot \frac{\partial^{2} c}{\partial s^{2}} = -\alpha_{\ell} \cdot v_{s}^{\beta} \cdot n \frac{\partial c}{\partial s}$$
(Eq. 17)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\ell} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial s^2} - v_s \cdot n \frac{\partial c}{\partial s}$$
(Eq. 18)

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{2} \left[ erfc \left( \frac{s - v_s \cdot t}{2\sqrt{D_\ell} \cdot t} \right) + \exp\left( \frac{v_s \cdot s}{D_\ell} \right) erfc \left( \frac{s + v_s \cdot t}{2\sqrt{D_\ell} \cdot t} \right) \right]$$
(Eq. 19)



Fig. 9 Etalement bi-dimensionnel d'une source de pollution dans un écoulement unidirectionnel dans un sable isotrope :
 (a) source continue démarrant au temps t<sub>0</sub>, (b) lâchers intermittents.

### 6. Combinaison des phénomènes

Dans le cas où la diffusion est concourante à l'advection, on peut combiner leurs effets par principe de superposition, tenant compte de la conservation globale de la masse. On en arrive à l'équation différentielle régissant "l'advection-dispersion".

Il faut remarquer que les équations sont habituellement développées en négligeant les phénomènes de couplage. L'eau qui se meut suite à un gradient hydraulique (cas habituel) peut également être sollicitée par un gradient chimique (chimio-osmose), électrique (électro-osmose) ou thermique (thermo-osmose ou convection). De manière analogue, les éléments dissous d'une solution qui se meuvent, en absence d'advection, suite à un gradient de concentration peuvent être sollicités par un gradient électrique (électro-phorèse) ou thermique (diffusion thermique). Le couplage des phénomènes de transport peut s'examiner dans le

cadre de la thermodynamique des processus irréversibles qui sort du cadre de cette communication. Certains problèmes requièrent cependant la prise en compte de phénomènes couplés (déchets nucléaires à haute température, congélation des sols, certains procédés d'assainissement, ...)

# 7. Adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique par lequel une partie des ions dissous dans une solution sont retenus auprès des surfaces d'une phase solide (Fig. 10). Ce phénomène revêt un grande importance eu égard à la localisation de la zone contaminée et à la facilité de la réhabiliter. Ceci explique que les volumes de sol affectés par les PCB et produits pétroliers lourds sont relativement limités par rapport au colume de liquide lâché, alors qu'ils sont relativement étendus dans le cas de TCE et de TCA.



Fig. 10 Adsorption et son effet sur le flux massique de soluté

Les principes d'attache comprennent: liaison chimique covalente, liaison ionique, hydrophobie, forces de Van der Waals. C'est également à ce niveau qu'interviennent la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de la phase solide ainsi que la valence et la taille des ions dissous.

L'adsorption peut être décrite comme une réaction chimique et d'équilibre (Eq. 20). Elle est donc réversible (désorption). Dans le cas d'une faible concentration par rapport à un grand nombre de sites d'adsorption, on obtient l'équation 21 (Modèle de Freundlich avec correction empirique d'exposant). Dans le cas de concentration élevée par rapport à un nombre limité de sites d'accueil, on obtient l'équation 22 (Modèle de Langmuir). Les représentations graphiques de ces modèles exprimant la relation entre la quantité adsorbée en fonction de la concentration

de la solution à l'équilibre s'appellent isothermes (Fig. 11). La dérivée de l'isotherme permet de définir le facteur de partition  $K_p$  (Eq. 23).

$$a+S \Leftrightarrow b$$

$$K_{1} = \frac{[b]}{[a][S]} = \frac{c*}{c \cdot [S]}$$
(Eq. 20)

avec[a] =concentration de la solution en adsorbé[b]=c\* =concentration en sites d'adsorption occupés[s] =concentration en sites d'adsorption non occupés

$$c^* = K'_p \cdot c^{1/m}$$
 (Eq. 21)

$$c* = \frac{K_1 c\{[b] + [s]\}}{1 + K_1 c}$$
(Eq. 22)

(Eq. 23)



Fig. 11 Comparaison des isothermes de Freundlich et de Langmuir. Le modèle de Langmuir postule l'existence d'une limite d'adsorption.

L'effet provoqué sur l'avance d'un front de contamination est un retard par attache temporaire (Fig. 12). La vitesse de migration peut être calculée compte tenu de la fraction adsorbée (immobilisée) aux surfaces solides, ce qui permet de définir le facteur de retardement (Eq. 24). Dans l'hypothèse de Freundlich, le facteur de retardement s'obtient par l'équation 25.

$$v_{r} = \frac{v_{\ell} \times \{quantité \ dissoute\} + \{quantité \ adsorbée\}}{\{quantité \ dissoute\}}$$

$$R_{d} = \frac{v_{s}}{v_{r}} = \frac{\{quantité \ dissoute + \ quantité \ adsorbée\}}{\{quantité \ dissoute\}}$$
(Eq. 24)

$$R_d = \frac{cn + cK_p \cdot \rho d}{c_m} = 1 + \frac{K_p \cdot \rho d}{n}$$
(Eq. 25)



Fig. 12 Effet de retardement du polluant suite à l'adsorption

### 8. Réactions chimiques, microbiologiques et dégradation radioactive

Les réactions chimiques pouvant affecter la migration de contaminants dissous sont de divers types: acide-base, hydrolyse, oxydo-réduction, formation de complexes, dégradation photochimique. On peut représenter la vitesse de réaction par un terme (Eq. 26) positif en cas de dissolution par exemple et négatif en cas de précipitation.

$$\frac{dm}{dt} = \pm R \tag{Eq. 26}$$

La dégradation radioactive peut être régie par l'équation 27. Dans le cas ou les phénomènes sont combinés, on obtient l'équation générale 28 exprimant la conservation de masse.

$$\frac{dm}{dt} = \lambda m \tag{Eq. 27}$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\nabla J \pm R - \lambda m \tag{Eq. 28}$$

Dans la pratique, on réduit cette équation générale moyennant les hypothèses suivantes:

- milieu poreux homogène, isotrope, et indéformable
- écoulement permanent et isotherme d'un fluide incompressible
- faibles concentrations sans influence sur la densité du perméant
- phénomènes non couplés
- seule la réaction d'équilibre (adsorption réversible) est prise en compte

Dans le cas de la migration unidimensionnelle, on obtient alors la forme simplifiée de équation d'advection-dispersion (Eq. 29). Celle-ci permet de mettre en évidence la dispersion hydrodynamique (Eq. 30), illustrée à la Fig. 13.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_h}{R_d} \cdot \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} - \frac{v_s}{R_d} \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$= D_r \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_r \frac{\partial c}{\partial x}$$
(Eq. 29)

$$D_h = D^* + D_m = D^* + \alpha_L \cdot \nu_s \tag{Eq. 30}$$



Fig. 13 Rôle de la vitesse d'écoulement sur la dispersion hydrodynamique

### 9. BIBLIOGRAPHIE

Bear, J., (1972); Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier Environmental Science Series, New York, 764 p.

Condé Fernandez, P. et Rondou, X., (1997); Détermination des caractéristiques dispersives de l'écoulement dans un sol fin saturé, Université Catholique de Louvain, Unité de Génie Civil (T.F.E. promu par A. Holeyman), 235 p. + annexes

Dassargues, A., (1993); Vers une simulation physiquement significative du mouvement de l'eau et des polluants solubles dans les nappes aquifères, notes provisoires du cours de "Modélisation des réservoirs souterrains", Université de Liège, 156 p.

de Marsily, G., (1981); Hydrogéologie quantitative, Masson, Paris, 216 p.

Devinny, J. et al. (1990); Subsurface migration of hazardous wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, 387 p.

Fetter, C., (1993); Contaminant Hydrogeology, Macmillan Publishing Company, New York, 458 p.

Holeyman, A., (1996); Questions de Géotechnique Environnementale, notes de cours provisoires à compléter par l'étudiant (non publiées), Université Catholique de Louvain, 85 p.

#### **10. NOTATIONS**

A	Activité	
с	Concentration	
D*	Coefficient effectif de diffusion	
D <sub>h</sub>	Coefficient dispersion	
	hydrodynamique	
$D_\ell$	Coefficient de dispersion	
	mécanique longitudinale	
Do	Coefficient de diffusion	
Dt	Coefficient de dispersion	
	mécanique transversale	
erfc	Fonction d'erreur	
i	Gradient (selon une direction)	
Ip	Indice de plasticité	
$J_A$	Flux massique d'advection	
$J_D$	Flux massique de diffusion	
Κ	Perméabilité	
$\overline{\overline{K_{ij}}}$	Tenseur des perméabilités	
K <sub>p</sub>	Facteur de partition	
m	Masse	
m <sub>v</sub>	Coefficient de compressibilité	
	du squelette	
n	Porosité	
n <sub>c</sub>	Porosité cinétique	

R <sub>d</sub>	Facteur de retard
S	Distance comptée dans la
	direction considérée
Т	Facteur de tortuosité
t <sub>t</sub>	Temps de transit
u	Pression interstitielle
V	Volume
V <sub>em</sub>	Volume d'eau en mouvement
$V_{v}$	Volume des vides
Vt	Volume total
Z	Coordonnée de position
	(verticale)
$\alpha_{\ell}$	Dispersivité longitudinale
ρ <sub>d</sub>	Masse volumique du sol sec
% < 2µm	Fraction argileuse
γ <sub>p</sub>	Poids volumique du perméant
φ	Potentiel hydraulique
$\overline{v}$	Vecteur vitesse d'écoulement
	(moyenne selon Darcy) ou
	vitesse de pénétration
$\overline{v}_s$	Vecteur vitesse d'écoulement,
	vitesse de migration
Vr	Vitesse de migration retardée
	$\begin{array}{c} R_{d} \\ s \end{array}$ $\begin{array}{c} T \\ t_{t} \\ u \\ V \\ V_{em} \\ V_{v} \\ V_{t} \\ z \end{array}$ $\begin{array}{c} \alpha_{\ell} \\ \rho_{d} \\ \gamma_{b} \\ \gamma_{\rho} \\ \phi \\ \overline{\nu} \\ \overline{\nu}_{s} \\ V_{r} \end{array}$