



Olivier Atteia

CHIMIE ET POLLUTIONS

DES EAUX SOUTERRAINES

L*avoisier*
TEC & DOC

Table des matières

Introduction	IX
--------------------	----

Première partie

Chimie des milieux

Chapitre 1

Les grands processus

1. Cycle de l'eau	3
2. Pourquoi l'eau de pluie est-elle acide... ?	5
3. ...et la mer est-elle salée ?	10
3.1. Solubilité	11
3.2. Utilisations du produit de solubilité	12
4. Énergie et vivant	14
5. Pollutions, quantités et vecteurs	15

Chapitre 2

Le sol, interface majeure de l'environnement

1. Le matériau de base : les roches et les minéraux en grain	20
1.1. Granites et gneiss	20
1.2. Basaltes et roches basiques	21
1.3. Roches carbonatées	21
1.4. Évaporites	22
1.5. Molasse, brèches et conglomérats	22

1.6. Oxydes et hydroxydes	22
2. Grands types de sols	22
2.1. Rendzines, ranker, andosols et sols peu développés	24
2.2. Sols bruns	24
2.3. Podzols	25
2.4. Gleys et pseudo-gleys	25
2.5. Sols calcaires et calciques	26
2.6. Tourbières.	26
2.7. Toposéquences.	27
3. Couleur, texture et structure	27
3.1. Couleur	27
3.2. Texture	27
3.3. Structure.	28
4. Constituants des sols	29
4.1. Argiles.	29
4.1.1. Briques de base	30
4.1.2. Calcul des charges dans les argiles	30
4.1.3. Gibbsite et brucite	31
4.1.4. Kaolinite et structures similaires.	31
4.1.5. Minéraux 2:1 : illites, smectites et vermiculites	32
4.1.6. Chlorite et interstratifiés.	32
4.1.7. Sépiolite et palygorskite (attapulgite)	34
4.2. Carbone et matière organique.	34
4.2.1. Origine	34
4.2.2. Composition et difficultés d'analyse	35
5. Altération et acidification des sols.	37
5.1. Diagrammes d'équilibre	37
5.1.1. Construction des diagrammes d'équilibre	38
5.1.2. Utilisation des diagrammes d'équilibre	39
5.2. Échange d'ions.	40
5.3. Acidification et évolution des sols	44
6. Activité biologique des sols	47
6.1. Distribution des êtres vivants	47
6.2. Flux de matière recyclés par la végétation	48
Références bibliographiques	50

Chapitre 3

Aquifères karstiques

1. Relief karstique	53
2. Chimie des eaux.	55
3. Dissolution des carbonates	55
3.1. Système ouvert	56
3.2. Système fermé	57
3.3. Comparaison des deux systèmes	58
4. Précipitation des carbonates, stalactites, stalagmites et sources incrustantes	59
5. Réseau karstique et écoulement	60

6. Variation de la composition chimique des eaux	62
7. Traçage	63
8. Comportement lors des crues	64
9. Transport de polluants et vulnérabilité	65
Références bibliographiques	68

Chapitre 4

Aquifères poreux superficiels

1. Écoulement et transport dans les nappes	71
1.1. Loi de Darcy	71
1.2. Transport	74
1.3. Résolution des équations	76
1.4. Phase solide et facteur de retard	81
1.5. Modèles numériques	82
2. Réactions chimiques majeures dans les nappes	85
2.1. Les échanges avec les sols	85
2.2. Réactions d'oxydoréduction	86
2.3. Séquence redox	86
2.4. Oxygène	87
2.5. Azote	88
2.6. Fer	89
2.7. Soufre	90
2.8. Carbone	91
2.9. Hydrogène	93
2.10. Séquence redox et concept de PFAE	94
2.11. Relations entre réactions redox et acide-base	95
Références bibliographiques	97

Chapitre 5

Aquifères profonds – Des temps de résidence de milliers d'années

1. Hydrodynamique des nappes profondes	99
1.1. Confinement et compressibilité	100
1.2. Systèmes aquifères multicouches des bassins sédimentaires	101
1.3. Des structures géologiques parfois complexes	102
1.4. Paléohydrogéologie	103
2. Des compositions d'eaux très variées	104
3. Processus physicochimiques modifiant la composition de l'eau	106
3.1. Mélange d'eaux	106
3.2. Diffusion	107
3.3. Échange avec les épontes	108
3.4. Osmose	109
3.5. Équilibres eau-roche	110
3.5.1. Indice de saturation	110
3.5.2. Minéraux très solubles	112
3.5.3. Réactions redox	113

3.5.4. Équilibre des carbonates	114
3.5.5. Silicates	115
3.5.6. Équilibres multiples	116
3.5.7. Calcite et dolomite	117
3.6. Échange d'ions	118
3.7. Éléments traces	119
4. Utilisation des isotopes	120
4.1. Origines des isotopes	120
4.2. Datation	122
4.3. Isotopes stables d'éléments majeurs	123
4.4. Éléments traces et gaz rares	124
4.5. Séries radioactives de l'uranium	125
5. Application de la géochimie à la gestion des nappes profondes	125
5.1. Origine de la salinité	125
5.2. Évolution progressive des teneurs	126
5.3. Modélisation	127
6. Eaux thermales et géothermomètres	129
Références bibliographiques	131

Deuxième partie

Pollutions diffuses

Chapitre 6

Les polluants – Modes d'apport et de transfert

1. Classer les pollutions	137
2. Apports atmosphériques	140
2.1. Les eaux de pluies à l'intérieur des terres	140
2.2. Activités anthropiques	141
2.3. Dépôts secs et humides	142
2.4. Pluies acides	144
3. Notions d'écoulements dans la zone non saturée	146
3.1. Dynamique générale de l'eau dans les sols	146
3.2. Quelques bases théoriques	148
3.2.1. Remontée capillaire	148
3.2.2. Relation entre potentiel et teneur en eau	149
3.2.3. Conductivité hydraulique et loi d'écoulement	151
3.3. Processus à l'échelle d'une parcelle	152
3.3.1. Méthodes de mesure	152
3.3.2. Infiltration et ressuyage	155
3.3.3. Évapotranspiration	156
3.3.4. Ruissellement	158
4. Modèles numériques	160
Références bibliographiques	162

*Chapitre 7***Nitrates et cycle de l'azote**

1. Rôle des nutriments	165
2. Cycle de l'azote	166
2.1. Nitrification	167
2.2. Dénitrification	168
2.3. Minéralisation et réorganisation	170
3. Stocks et flux d'azote sur les parcelles agricoles	173
4. Approche à plus grande échelle	178
5. Modèles numériques	180
Références bibliographiques	182

*Chapitre 8***Pesticides**

1. Substances, quantités épandues et contaminations des eaux	185
2. Toxicité et valeurs limites	187
3. Un transport facilité vers les eaux de surface et l'atmosphère	190
3.1. Ruissellement	190
3.2. Exemple régional	192
3.3. Volatilisation et « <i>spray-drift</i> »	193
3.4. Modes d'action	194
4. Devenir dans les sols	195
4.1. Sorption	195
4.2. Écoulement préférentiel dans les sols	196
4.3. Dégradation dans le sol	197
4.4. Modélisation	200
5. Estimer le risque pour les eaux souterraines	203
5.1. Substances phares	203
5.2. Quantités de pesticides et paramètres majeurs	203
5.3. Indice global	204
5.4. Transport dans les nappes	207
Références bibliographiques	208

*Troisième partie***Pollutions ponctuelles***Chapitre 9***Sites pollués – De la toxicité au calcul de risque**

1. Toxicité	213
1.1. Toxicité aiguë	214
1.2. Toxicité des substances cancérigènes	215
1.3. Exposition et dose reçue	216

1.4. Calcul du risque	218
1.5. Toxicités spécifiques	219
1.6. Différences entre toxicité et valeurs limites	220
2. Sites pollués	220
3. Différentes approches du risque	221
4. Règlementation française.	223
4.1. Rappel sur l'ancien (ESR EDR) et retour d'expérience	223
4.2. Connexion avec la réglementation existante	224
4.3. Grands principes	224
4.3.1. Mesures d'urgence.	224
4.3.2. Schéma conceptuel	224
5. IEM 225	
6. Plan de Gestion	227
7. SSL (<i>Soil Screening Levels</i>).	228
8. EQRS et ARR.	230
Références bibliographiques	232

Chapitre 10

Polluants métalliques et éléments traces

1. Introduction.	235
2. Groupes d'éléments et concentrations moyennes	236
3. Origine des métaux.	239
3.1. Apports atmosphériques	239
3.2. Apports provenant de l'épandage agricole	240
3.3. Apports d'origine industrielle	241
3.4. Modification des cycles biogéochimiques	242
3.5. Boues d'épuration	242
4. Comportement physicochimique	244
4.1. Diagrammes pe-pH	247
4.1.1. Intérêt et limites des diagrammes	247
4.1.2. Construction des diagrammes pe-pH.	248
5. Sorption	252
6. Complexation.	256
7. Spécificité de certains métaux	257
7.1. Arsenic	257
7.2. Chrome.	259
7.3. Plomb	261
7.4. Cuivre	262
7.5. Cadmium et zinc	263
8. Nappes contaminées	264
8.1. Arsenic et chrome.	264
8.2. Métaux lourds et matière organique.	265
8.3. Mines acides.	266
Références bibliographiques	269

Chapitre 11

Pollutions organiques

1. Classification	273
1.1. Dérivés pétroliers et BTEX.	275
1.2. Solvants chlorés	276
1.3. Phénols et autres substances organiques	276
1.4. HAP, PCB, furanes et dioxines.	276
2. Propriétés physiques	277
2.1. Densité	277
2.2. Solubilité	278
2.3. Volatilisation et diffusion	280
2.4. Hydrophobicité et sorption.	282
2.5. Distribution entre phases	284
3. Développement des panaches de pollution	285
3.1. Zone source	285
3.2. Forme des panaches, traceurs et retard.	287
4. Zonage redox.	289
4.1. Modélisation des réactions redox au sein d'un panache	291
4.2. Bilan d'électrons	293
4.3. Évolution temporelle.	294
4.4. Méthode d'investigation	294
Références bibliographiques	296

Quatrième partie

Approfondissement et applications

Chapitre 12

Législation, prélèvement et analyses

1. La législation française concernant les qualités des eaux	301
1.1. Comment est structurée la loi	301
1.2. Les domaines d'intervention des différentes lois	302
1.3. La loi sur l'eau	302
1.3.1. Forages et captages.	303
1.3.2. Rejets	303
1.3.3. Distribution	304
1.3.4. Analyse et prélèvement.	304
1.3.5. Information et actions.	304
1.4. La loi sur les ICPE	304
1.4.1. Infrastructures	305
1.4.2. Contrôle des émissions	305
1.4.3. Surveillance	306
1.5. Lois sur les déchets	306
1.6. Épandage des boues	308

1.7. Contrôle des émissions d'origine agricole	308
1.8. Organismes de contrôle	309
1.9. Situation vis-à-vis des sols pollués	311
2. Un prélèvement des eaux adapté	312
2.1. Quand et où prélever ?	312
2.2. Mesures dans les sols.	315
2.3. Mesures à effectuer sur site	316
2.4. Potentiel redox	318
2.5. Particules et filtration	319
2.6. Prétraitement des échantillons avant analyse.	320
3. Qualité analytique.	321
3.1. Introduction.	321
3.2. Types d'analyses, préparation.	321
3.3. Qualité d'une analyse	322
3.3.1. Limite de détection d'un appareil	322
3.3.2. Reproductibilité	323
3.3.3. Exactitude.	324
3.3.4. Standards	324
3.3.5. Interférences	324
3.3.6. Matrice	325
3.3.7. Polluants organiques.	325
Références bibliographiques	325

Chapitre 13

Réhabilitation des sites pollués

1. Classification des techniques de réhabilitation.	327
2. Excavation et confinement	328
3. Techniques physiques.	329
4. Traitement sur site.	333
5. Réactions chimiques <i>in situ</i>	334
5.1. Injection de réactifs.	334
5.2. Barrière réactive	336
6. Techniques spécifiques aux métaux.	338
7. Biodégradation <i>in situ</i> et atténuation naturelle.	340
7.1. Principe.	340
7.2. Dégradation des BTEX	340
7.3. Dégradation des solvants chlorés.	341
7.4. Zonage et cinétique mesurées <i>in situ</i>	342
7.5. Modélisation	344
7.6. Ajouts de réactifs, l'atténuation naturelle « influencée »	345
7.7. Limites de la méthode.	345
7.8. Une méthodologie d'approche de l'atténuation naturelle	346
8. Conclusion.	347
Références bibliographiques	348

Chapitre 14

Compléments de chimie

1. Thermodynamique d'une réaction chimique	351
1.1. Combinaison des réactions	353
1.2. Relations entre activité et concentration	354
2. Échanges entre phases	355
2.1. Dissolution et précipitation	355
2.2. Équilibre gaz-solution	357
2.3. Équilibres avec une phase organique	358
3. Acides et bases	359
3.1. pH	360
3.2. pKa	360
3.3. Courbes de titrage	360
3.4. Calculer le pH de solutions types	362
3.5. Carbonates	364
3.5.1. Système gaz-liquide	365
3.5.2. Équilibres en phase liquide	365
3.5.3. Équilibres liquide-solide	366
3.5.4. Système ouvert-système fermé	367
3.6. Composition de l'eau en système ouvert	367
3.6.1. En l'absence de calcite	367
3.6.2. En présence de calcite	368
3.7. Composition de l'eau en système fermé	369
4. Complexation	370
5. Réactions d'oxydoréduction	373
5.1. Nombre d'oxydation et écriture des réactions	373
5.2. Énergie des réactions et potentiel redox	375
5.3. Échelle des potentiels	376
5.4. p_e	379
6. Notions de cinétique des réactions	380
7. Réactions de surface	382
7.1. Complexation	382
7.2. Adsorption et pH_{zpc}	382
7.3. Types de surfaces	384
7.4. Rôle du pH	385
7.5. Isothermes	386
Références bibliographiques	387

Chapitre 15

Modèles géochimiques

1. Hypothèses de base	389
2. Résolution des équations	390
3. Méthode de travail	392
4. Exemples	393
4.1. Complexes	393

4.2. Précipitation de calcite, entartrage-incrustation	394
4.3. Équilibres multiples et température.	398
4.4. Géothermomètres	400
4.5. Échange d'ions et adsorption.	401
4.6. Matière organique et séquence redox.	405
4.7. Dégradation des BTEX	407
4.8. Dégradation séquentielle des solvants chlorés.	407
4.9. Diagrammes pe-pH et modèle géochimique	410
4.10. Transport réactif : le cas d'une mine acide	412
4.11. Autres potentialités des modèles.	414
Références bibliographiques	414

Annexes

Annexe 1	418
Annexe 2	420
Index	421

Réhabilitation des sites pollués

1. Classification des techniques de réhabilitation

Il existe actuellement de très nombreuses techniques de réhabilitation de sites pollués qui sont soit en exploitation courante soit à l'état de développement (figure 13-1). Différents sites internet répertorient les techniques et les entreprises qui les mettent en œuvre (www.frtr.gov ou ASTRE en France). Notre propos ici n'est pas de faire un catalogue de techniques mais plutôt de revenir aux fondements de quelques unes et de décrire les techniques qui sont en développement.

On peut classer les techniques de réhabilitation en plusieurs catégories selon les processus mis en œuvre. Les techniques les plus simples font appel à l'excavation suivie d'une mise en décharge ou à un confinement afin de limiter la contamination des eaux d'infiltration. Différentes techniques font appel à des processus physiques

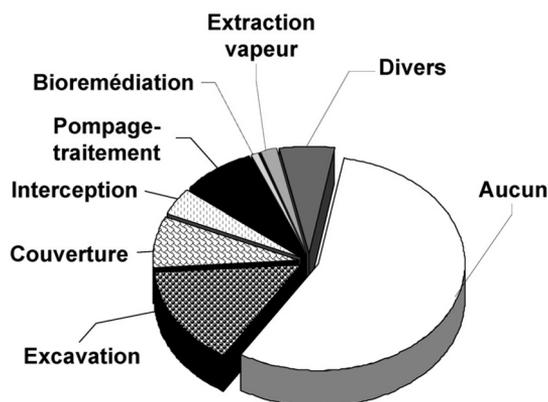


Figure 13-1 Type de techniques de réhabilitation utilisées au Royaume-Uni (EPA UK, 1997).

afin d'extraire les polluants des sols ou des eaux puis de les traiter sur site. Les techniques plus sophistiquées sont basées sur des traitements *in situ* c'est-à-dire agissant directement dans les sols ou dans les nappes, qui mettent en œuvre des réactions chimiques ou une biodégradation *in situ*. Nous développerons particulièrement ce dernier point car il demande des connaissances approfondies en géochimie des eaux souterraines.

La sélection d'une de ces techniques est fondée, entre autre, sur les coûts et également sur les délais, l'encombrement, la gestion du site et l'image de l'entreprise qui peuvent devenir prépondérantes.

2. ■ Excavation et confinement

L'élimination de la terre polluée par excavation et mise en centre de stockage de déchets ultimes permet d'éliminer radicalement le risque lié à cette pollution. Elle nécessite l'ouverture de sites dédiés : les centres de stockage qui constituent autant d'emprises sur le milieu naturel et qui peuvent constituer à terme des sources de contamination. Les coûts de mise en décharge étant entièrement liés au marché, le coût est proportionnel à la disponibilité de ces sites. De plus, les conditions d'acceptation en CSDU ne permettent pas d'y stocker toutes les terres polluées. Le comportement des déchets ou des terres polluées lors d'un test de lixiviation détermine l'acceptation ou le rejet. Celui-ci est également déterminé par la perception du risque lié à la présence de certaines terres polluées dans les centres de stockage. Outre le fait que dans différentes configurations, la mise en centre de stockage reste compétitive, d'autres situations conduisent encore à la mise en décharge. C'est le cas notamment lorsque la quantité de terres contaminées est très faible et qu'elle ne peut pas faire l'objet d'un traitement ou en milieu urbain lorsqu'il n'y a pas assez d'espace pour mettre en place un traitement.

Le cas des radionucléides constitue un mode de gestion à part des terres contaminées et des déchets particuliers. Des centres spécifiques sont nécessaires pour prendre en charge les déchets très faiblement radioactifs. Les terres fortement radioactives seraient gérées comme les déchets radioactifs et feraient l'objet d'un stockage en site dédié.

Le confinement des sites reste aussi assez courant. L'objectif est de limiter autant que possible le déplacement des polluants. Des degrés divers de confinement sont possibles. Sur les sols, une couverture étanche en polyéthylène est mise en place afin d'éliminer l'infiltration des eaux, qui ne pourront donc pas lessiver les terres polluées, limitant ainsi la contamination des horizons inférieurs. Cette technique est assez aisée à mettre en œuvre mais n'élimine pas la contamination. Elle est souvent utilisée durant le temps de mise en place de la technique de traitement, ou durant le temps, souvent assez long, que le financement pour la réhabilitation complète soit trouvé. De nombreuses entreprises spécialistes d'étanchéification sont aptes à réaliser ce type d'ouvrage. Les caractéristiques des matériaux à utiliser

et les modes de mise en place peuvent aussi être extrapolés à partir de ceux utilisés pour les CSDU, qui doivent avoir les mêmes caractéristiques. Le confinement monoproduit sur site répond aux mêmes exigences de mise en œuvre qu'un CSDU de classe 1, dans la mesure où la structure géologique du site permet d'assurer une imperméabilité minimum. Ce confinement consiste donc à mettre en place un ou plusieurs sarcophages en bétons, insérés dans une structure de confinement constituée de couches imperméables d'un ou plusieurs mètres d'argile, protégées par une membrane imperméable, une couche drainante permettant d'éviter que l'eau de ruissellement puisse pénétrer le stockage monoproduit. Ce confinement monoproduit est assorti d'une servitude limitant l'usage futur du site.

Un confinement sur site peut être associé à une immobilisation du polluant. La terre est alors mélangée avec les réactifs appropriés de façon à limiter de façon très importante la mobilité des polluants. Une forme extrême de stabilisation qui concerne uniquement les radionucléides est la vitrification des sols mise en œuvre à titre expérimental, par le *Department of Energy* sur le site de Hanford (État de Washington, États-Unis). Le principe est relativement simple : il consiste à implanter des électrodes, distantes de quelques mètres les unes des autres et à générer entre elles un courant extrêmement élevé de plusieurs milliers de volts et centaines d'ampères. L'élévation de température est telle que le sable est liquéfié et se transforme en verre. Ceci nécessite une matrice qui permette de former un verre insoluble qui, une fois vitrifié, entraîne une fixation à très long terme des polluants. Le coût de cette technique est particulièrement élevé et l'impact environnemental est particulièrement important. L'inconvénient majeur est que le sol ne peut plus être utilisé et l'« image » de ce genre de technique est très mauvaise : ceci signifie que la pollution sera toujours présente. Dans le domaine de la radioactivité des techniques « exotiques » telles que la barrière gelée, ou l'isolement d'un volume de sol par un liquide dense, ont été mises en œuvre sur quelques rares sites.

Dans les nappes l'objectif du confinement est d'éliminer tout déplacement de l'eau entre la partie contaminée et le reste de la nappe. Ceci est réalisé à l'aide de « pale-panches », de murs d'argiles coulés en place, de ciment bentonitique (ciment + argile). Ces confinements nécessitent une gestion fine des ouvrages, de façon à ce que l'eau, notamment l'eau de pluie qui entre dans le volume de sol confiné soit traitée de façon à équilibrer les niveaux piézométriques de part et d'autre de la barrière de confinement.

3. ■ Techniques physiques

De nombreuses techniques de réhabilitation de sites sont basées sur des processus physiques. Ce sont en général les techniques qui, historiquement, ont été mises en œuvre les premières, juste après l'approche de l'excavation. Pour la plupart, ce sont aussi des techniques bien maîtrisées. Elles consistent à déplacer la pollution afin de la traiter sur le site.

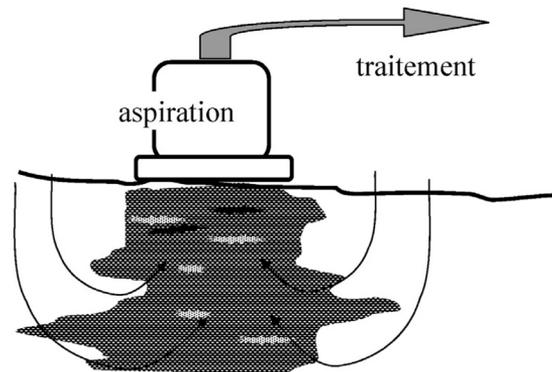


Figure 13-2 Technique dite du « venting ».

Dans les sols, on utilise la volatilité des substances organiques pour les entraîner avec de l'air qui est déplacé. C'est la technique dite du « venting » qui est réalisée en installant une sorte de gros aspirateur qui pompe, durant plusieurs semaines ou mois, l'air du sol qui est traité en sortie de la machine (figure 13-2). La volatilité de nombreux polluants organiques conduit à des concentrations élevées dans l'air au contact de l'eau contaminée (voir Chapitre 11). Ainsi le renouvellement de plusieurs volumes d'air conduit à une diminution de la concentration de polluant dans le sol. Cette technique ne peut donc être appliquée que pour les polluants organiques volatils (COV, voir Chapitre 11), mais ceux-ci regroupent les pollutions les plus courantes (dérivés pétroliers et solvants chlorés). Par ailleurs le sol doit être perméable à l'air, il s'agit donc de sols sableux ou éventuellement limono-sableux. Cette technique ne fonctionne pas sur des sols argileux, qui représentent cependant des risques plus faibles car les écoulements d'eau sont très lents dans ce cas. Technique simple à mettre en œuvre, elle donne de bons résultats, et bien que prenant quelques mois elle fait partie des solutions rapides de décontamination. Elle présente aussi l'avantage d'enlever le polluant du sol et donc de pouvoir libérer celui-ci pour une utilisation ultérieure.

En présence de polluants semi-volatils une technique dérivée peut être utilisée, il s'agit de la thermo-extraction. Des résistances sont implantées dans le sol afin de favoriser la volatilisation des polluants, le processus d'aspiration étant le même. La température à atteindre se situe entre 60° et 80 °C. La technique est un peu plus lourde à mettre en œuvre et surtout plus coûteuse en raison du chauffage nécessaire. Sur des pollutions localisées comprenant de fortes teneurs de polluants, c'est cependant une technique compétitive. Une forme plus simple à mettre en œuvre consiste à apporter la chaleur par injection d'air chaud. On augmente ainsi le flux de gaz ce qui tend à favoriser la désorption des composés semi-volatils de la matrice. De façon similaire, la chaleur peut être apportée par injection de vapeur, ce qui, en fonction des composés semi-volatils considérés peut favoriser la mobilisation de façon supérieure à ce que permet d'obtenir une

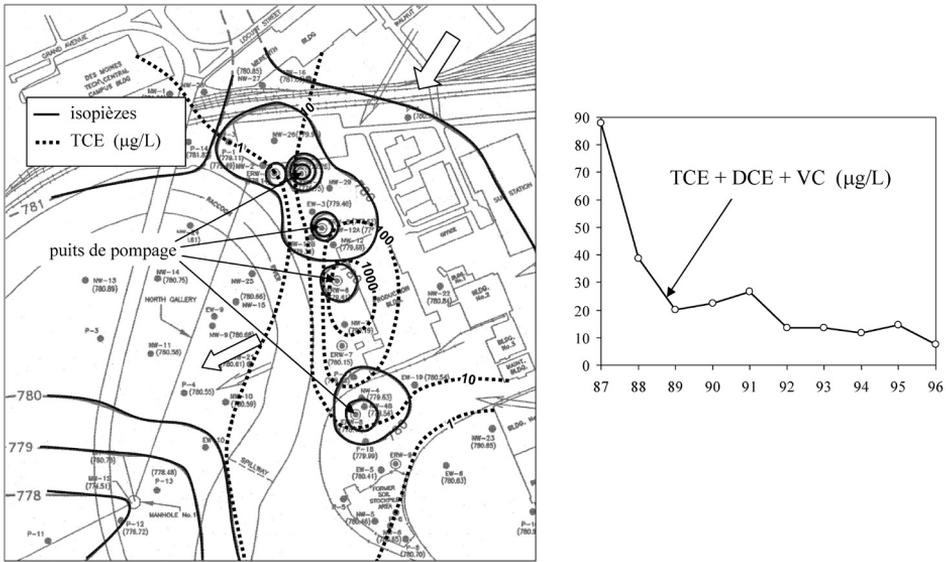


Figure 13-3 Exemple d'application de la technique du « *pump & treat* » site de Des Moines (Iowa, USA).

injection d'air chaud. Il faut alors gérer la condensation de l'eau qui tend à limiter la perméabilité du milieu.

Dans les nappes, les techniques physiques sont plus diversifiées. La technique la plus courante, le pompage-traitement, est souvent nommée selon l'appellation anglo-saxonne « *pump & treat* » (figure 13-3). Cette technique consiste à mettre en place un réseau de puits de pompage. L'eau pompée transite à travers une unité de traitement et est rejetée dans le milieu naturel soit dans une rivière, soit dans un réseau de collecte des eaux usées, soit plus rarement réinjectée dans la nappe. Les puits de pompage doivent être situés au centre de la zone contaminée et les puits d'injection à l'extérieur. Ce système a été appliqué sur de nombreux sites mais des solutions de remplacement sont recherchées, car le temps de traitement est souvent de plusieurs années, voire de plusieurs dizaines d'années. Ceci résulte du mélange d'eau contaminée avec des proportions souvent importantes d'eau non contaminée provenant de l'extérieur du panache. Sachant que la concentration tolérée des polluants dans les eaux est souvent de l'ordre du µg/L, leur traitement nécessite un temps très long pour atteindre ces faibles concentrations. Par ailleurs, une partie des polluants est adsorbée sur le sédiment solide et ces molécules reviennent en solution lentement. La désorption des polluants est souvent bien plus lente que l'adsorption. Ainsi il arrive souvent que lorsque l'on arrête le pompage, les teneurs en polluants remontent car ceux-ci se désorbent lentement du solide.

Le dimensionnement du *pump & treat* sur un site est en général effectué à l'aide d'un modèle hydrodynamique qui permet de positionner les puits de façon la plus efficace. Si les données hydrodynamiques du site sont bien caractérisées, les flux d'eau seront assez bien évalués. L'évolution des teneurs en polluants dans

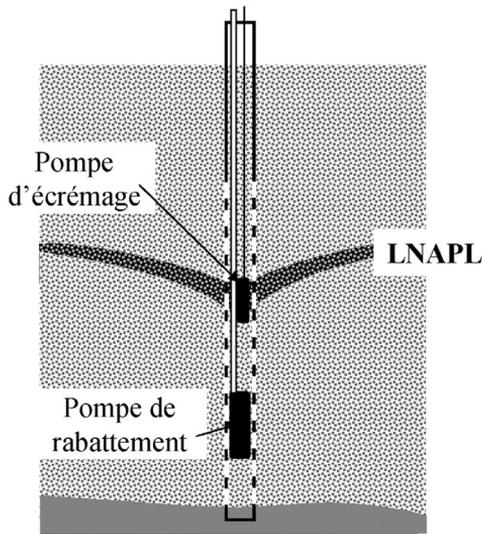


Figure 13-4 Principe de la technique de l'écrémage.

les eaux pompées va dépendre du mélange des eaux au sein de l'aquifère. Le rôle de l'hétérogénéité du milieu est donc primordial. Les simulations devront être réalisées pour une gamme de valeurs plausibles de dispersivités et de facteurs de retard et en tenant compte d'une sorption hors-équilibre. Il convient donc d'utiliser des modèles conçus pour réaliser ce type de simulation (MT3DMS, FeFlow...).

En présence de polluants peu miscibles légers (L-NAPL), la technique la plus courante est l'écrémage (figure 13-4). En effet les polluants sont en surface de la nappe et l'on va donc profiter de cette situation pour les extraire. Une pompe est installée en fond de forage afin de créer un cône de rabattement. En haut de ce cône on installera une pompe d'écrémage qui est capable de pomper à la fois de l'eau, du polluant et de l'air. Le polluant sera pompé jusqu'à ce que les teneurs soient en dessous de la solubilité de la substance considérée. En effet lorsqu'il n'y a plus de polluants en phase organique libre surnageante le système n'est plus efficace. Le dimensionnement de cette technique est difficile car on ne connaît pas précisément l'épaisseur de la phase surnageante. Comme la technique est simple à mettre en place, l'approche courante consiste à mettre les pompes en place et à suivre l'évolution des teneurs en sortie. En revanche il est important de bien localiser l'extension de la phase surnageante. Il est donc conseillé de réaliser plusieurs forages, ce qui représente un investissement plus faible que 2 ou 3 mois de pompage-écrémage en plus.

Pour les liquides non miscibles denses (DNAPL) le problème principal est de localiser la phase organique disséminée dans des irrégularités de l'éponte inférieure. Il est donc rare de pouvoir directement pomper le polluant. Les techniques physiques de dépollution essaient donc de remettre en suspension le liquide dense au sein de l'aquifère. Différentes techniques sont actuellement en développement :

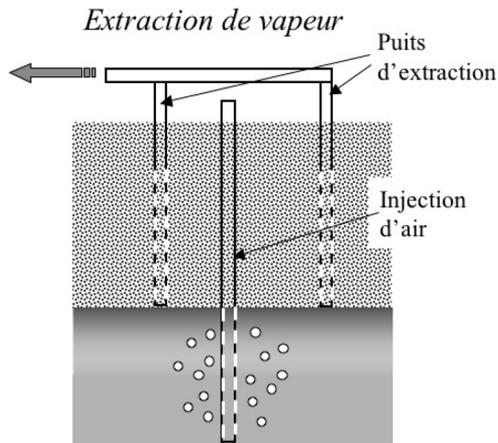


Figure 13-5 Le « sparging ».

l'injection de vapeur, de mélange d'alcool ou de tensioactifs aux environs de la zone polluée. La vapeur injectée sous pression va créer un mouvement ascendant et entraîner les DNAPL dans l'aquifère. L'injection d'alcool ou de tensioactif confère au mélange une affinité pour la phase organique qui augmente sa solubilité et donc améliore le pompage. Par ailleurs la faible densité du mélange permet à celui-ci de remonter dans l'aquifère (Kibbey *et al.*, 2002). Cette technique en est à ses débuts et n'a pour l'instant été testée que sur des prototypes. Elle semble assez difficile à maîtriser en milieu hétérogène et nécessite de récupérer de façon aussi complète que possible l'extractant injecté (alcool ou tensioactif) ce qui constitue une contrainte forte sur la mise en application de cette technique (Field *et al.*, 1999).

En présence de COV dissous, il est possible d'utiliser une technique proche du « venting », il s'agit de l'injection d'air dans la nappe, ou « sparging » (figure 13-5). La bulle d'air présente une hydrophobicité apparente qui détermine une affinité des COV plus forte pour la bulle d'air que pour l'eau. Le dispositif consiste donc à implanter des aiguilles (forages de très petit diamètre) permettant d'injecter de l'air dans la nappe et de le récupérer par des drains horizontaux dans le sol ou des puits d'extraction. Il s'agit donc d'une technique plus lourde que le venting mais qui donne des résultats intéressants, notamment dans le cas des BTEX.

4. ■ Traitement sur site

Les techniques d'extraction de polluants nécessitent un traitement sur site. De très nombreuses techniques de traitement existent. Lorsque les quantités de polluants sont faibles on procède souvent à une simple élimination en station d'épuration. Lorsque le polluant est dans l'air ou dans l'eau en faible concentration il peut être piégé à l'aide de charbons actifs. Lorsque le polluant est dans l'air à des concentrations plus élevées, le gaz est brûlé à haute température et l'évent

ne contient alors que du CO_2 . Sachant qu'il est plus facile de traiter de l'air, une approche courante est le « *stripping* » des polluants. Cette technique consiste à faire circuler l'eau dans un courant d'air remontant, ce qui provoque leur volatilisation.

La majorité des techniques de traitement sont basées sur les méthodes classiques développées pour les stations d'épuration de l'eau. Lorsque les polluants sont facilement biodégradables (dérivés pétroliers, phénols...) un lit bactérien ou une boue activée sont suffisants. Dans d'autres situations, il est possible d'utiliser une réaction chimique qui dégrade les polluants.

5. Réactions chimiques *in situ*

5.1. Injection de réactifs

De nombreuses techniques utilisent l'injection de substances qui sont des réactifs chimiques ou permettent de favoriser la biodégradation. Le deuxième point sera détaillé à la suite de la description de l'atténuation naturelle, les techniques d'injection de réactifs chimiques sont seules décrites ci-après.

L'injection de réactifs présente plusieurs difficultés. En premier lieu, l'autorisation pour introduire un produit dans une nappe est nécessaire. Par ailleurs le bon fonctionnement du système est basé sur un mélange du produit injecté et de l'eau de l'aquifère, et les paramètres conduisant à ce mélange sont difficiles à maîtriser. De plus, ce mélange doit permettre d'atteindre des zones éloignées des forages, afin de limiter le nombre de forages à implanter. Et enfin les réactions secondaires pouvant avoir lieu avec les substances naturelles, en général, non souhaitées sont difficilement contrôlables *in situ* et conduisent à une consommation exagérée de réactif, pouvant empêcher totalement la réaction souhaitée.

Comme nous l'avons déjà signalé dans des chapitres précédents (*voir* Chapitre 4) le mélange au sein des aquifères résulte de la dispersivité du milieu, propriété très mal connue. L'objectif dans le contexte de la réaction est d'établir des digitations contenant le réactif qui pénètrent au sein de l'eau contaminée. En effet, en procédant ainsi, le contact entre réactif et polluant sera maximisé. Diverses expériences pilotes semblent montrer que les sédiments naturels conduisent assez aisément à ce genre de situation. Chaque point d'injection donne lieu à un « panache » présentant un développement complexe dans l'espace mais, au sein duquel les concentrations restent élevées, ce qui constitue ainsi une réserve de réactif. Ceci semble montrer que la réaction sur une longue distance est favorisée par l'hétérogénéité du milieu.

Soulignons à ce propos que l'extrapolation de ce type de mélange à partir de tables de dispersivités ou d'autres types de mesure paraît totalement inadaptée. La méthode la plus efficace est le test pilote réalisé à petite échelle (quelques mètres) qui permet d'obtenir des paramètres de mélange caractéristiques du sédiment propre au site. Ceci peut simplement être conduit à l'aide d'un essai impliquant injection et pompage accompagné du suivi continu des concentrations au point

de pompage. La limite de la technique est atteinte en présence de zones qui ne seront pas exposées aux réactifs en raison de faibles circulations (zones de matériaux plus fins).

Afin de réaliser au mieux le mélange dans les zones interforages, la technique de l'injection par « bouffées » ou « pulse » paraît la plus adaptée. En effet, dans le cas d'une injection continue, la réaction a lieu majoritairement aux abords du front d'avancée du réactif et donc sur une partie réduite de l'aquifère. À l'inverse lors d'une injection pulsée, la réaction a lieu à l'avant et à l'arrière de chaque nuage de réactif (figure 13-6). Le réglage de ce système consiste à obtenir en puits de sortie des concentrations de réactifs les plus faibles possibles.

La quasi-totalité des réactions de dégradation employées *in situ* sont des réactions redox. Afin de les mettre en œuvre efficacement il faut en premier lieu tenir compte des potentiels redox. La réaction ayant le potentiel le plus élevé aura lieu en premier. Il est aussi nécessaire de tenir compte des accepteurs et donneurs d'électrons naturels. Ainsi pour dimensionner une réaction de réduction chimique de TCE, il faut prendre en compte l'oxygène présent dans le milieu. À l'inverse toute réaction d'oxydation doit prendre en compte la matière organique naturelle du sol.

Actuellement les réactions effectuées *in situ* sont assez rares, c'est une technique plutôt appliquée sur des sites tests, mais qui semble prometteuse. Les réactions testées sont plutôt des oxydations. Il s'agit par exemple, de l'oxydation des composés tels que les BTEX par H₂O₂, eau oxygénée, l'ozone (Kim et Choi, 2002), ou encore de l'oxydation des solvants chlorés avec des réactifs tels que le permanganate (Mackinnon et Thomson, 2002) ou le réactif de Fenton. Ces derniers réactifs sont en effet beaucoup plus forts que l'oxygène et arrivent ainsi à oxyder

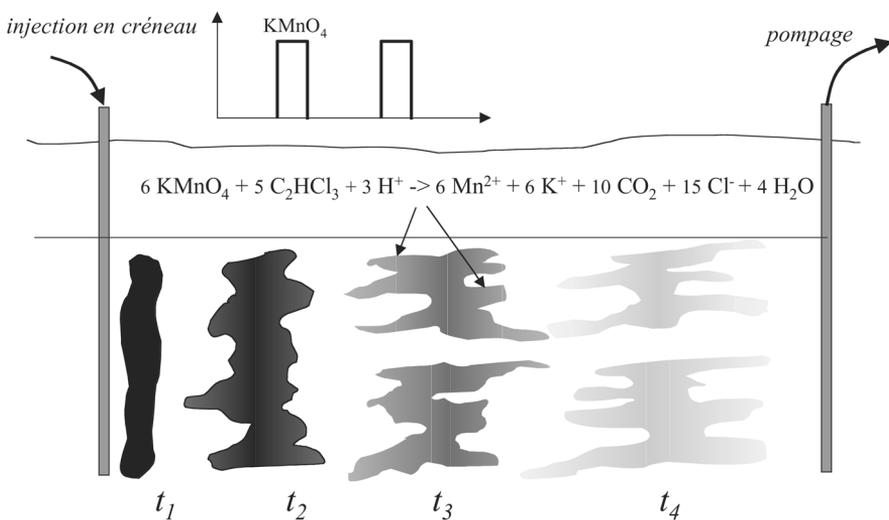


Figure 13-6 Exemple de mise en place d'une réaction *in situ*, simulation de la distribution des réactifs en milieu hétérogène.

du TCE. Des réactifs permettant une réduction chimique, tels que l'hydroxylamine, sont aussi testés (Istok *et al.*, 1999).

5.2. Barrière réactive

La technique de la barrière réactive consiste à installer une zone poreuse contenant un réactif. L'avantage principal de cette approche est d'avoir un système totalement passif et donc un coût de fonctionnement quasiment nul (il consiste en un suivi des piézomètres à l'aval et à l'éventuel renouvellement ou entretien du réactif). La mise en place d'un système invisible présente aussi l'avantage de libérer le terrain, bien que la mise en place d'une barrière soit en général assortie d'une servitude d'usage. L'application la plus courante concerne les solvants chlorés. En effet les solvants chlorés les plus substitués (c'est-à-dire contenant le plus de chlore) peuvent être dégradés par une réaction de déchloration (réduction des solvants). Cette réaction est obtenue en présence d'un réducteur assez puissant. Dans la barrière réactive, le fer sous forme métallique constitue un agent réducteur qui peut réduire les solvants. Fonctionnant comme un agent réducteur, la barrière permet aussi de traiter les cas des nappes contaminées avec du chrome^{VI} qui est alors réduit en Cr^{III} et immobilisé au sein de la barrière.

La barrière réactive est donc constituée d'une tranchée contenant à la fois un matériau poreux et du fer sous forme très divisée. Cette tranchée est installée de façon à ce que toute la pollution passe à travers de celle-ci. La version la plus simple consiste en une tranchée recoupant l'ensemble du panache de pollution. Il est possible de mettre en place des géométries plus complexes qui font intervenir des parties de tranchée très drainantes qui vont donc « attirer » le panache. Ceci permettra de réduire la zone contenant le produit réactif. Une autre approche consiste à réaliser un « entonnoir » constitué de parties étanches sur les bords du panache et d'une partie très poreuse au centre du panache (Bowles *et al.*, 2000). La principale difficulté de ce genre d'approche est la diminution progressive de la porosité de la barrière au cours du temps. En effet la réaction de transformation du fer et la réorganisation progressive des dépôts tendent à réduire la taille des interstices. Il peut en découler un colmatage progressif de la barrière et un débordement de la nappe, qui ne sera alors plus traitée (figure 13-7).

Le dimensionnement d'une barrière réactive requiert un calcul détaillé. Dans un premier temps un modèle hydrodynamique permet de calculer le flux d'eau transitant à travers la barrière, en fonction de la configuration et de la porosité de celle-ci. Ce modèle permet aussi de déterminer le temps de séjour de l'eau dans la barrière.

Des expériences de laboratoire permettent de déterminer la cinétique de la réaction en fonction de la surface spécifique des particules de fer. Ainsi selon la quantité et le type de particules il sera possible de déterminer le temps nécessaire à la dégradation des solvants. La comparaison du temps disponible lié à l'écoulement

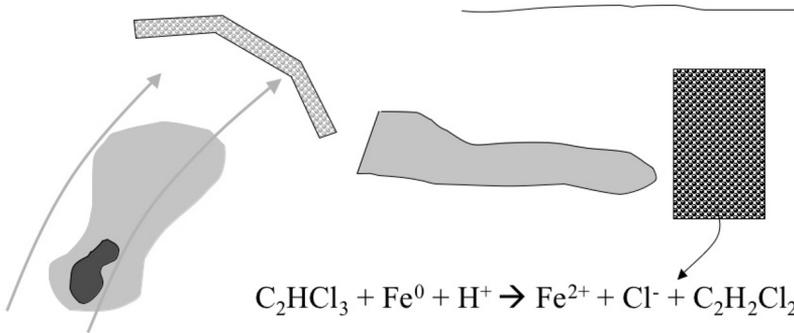


Figure 13-7 Schéma d'une barrière réactive (vue en plan et coupe verticale).

de l'eau et du temps nécessaire à la réaction permet de déterminer l'épaisseur de la barrière et la proportion de fer nécessaire au sein de celle-ci. Il convient aussi de tenir compte du fait que la porosité de la barrière diminue avec le temps, un surdimensionnement de la quantité de fer est donc nécessaire, il est variable selon les études (Furukawa *et al.*, 2002 ; Vikesland *et al.*, 2003).

Dimensionnement d'une barrière réactive de fer pour dégrader du CCl₄

La cinétique de la réaction est principalement liée à l'extension des surfaces de Fe⁰. Les constantes cinétiques sont donc été rapportées à la surface spécifique du Fe⁰ présent par litre de solution :

Johnson *et al.* (1996) proposent les valeurs de :

$$k'_{s1} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{pour le CCl}_4 \text{ (tétrachlorure de carbone),}$$

$$k'_{s2} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{pour le CHCl}_3 \text{ (chloroforme).}$$

En considérant :

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,3 \text{ kg/L} ; s = 1 \text{ m}^2/\text{g} ; \omega = 0,25 ; f_{\text{Fe}} = 0,5 \text{ (fraction de fer dans la barrière),}$$

on obtient la surface spécifique du fer par litre de sédiment pour l'exemple considéré, soit :

$$s' = 2\,737 \text{ m}^2/\text{L}$$

ce qui permet d'obtenir les constantes de réaction du premier ordre :

$$k_1 = 328 \text{ h}^{-1} \quad \text{pour le CCl}_4$$

$$k_2 = 2,46 \text{ h}^{-1} \quad \text{pour le CHCl}_3$$

La dégradation du chloroforme est donc le facteur limitant (k₂ le plus faible). Il faut déterminer une largeur de barrière permettant une dégradation de 99,9 % du CCl₄ et du CHCl₃ pendant le temps de passage de l'eau.

Pour avoir une diminution d'un facteur 1 000, à partir de l'équation :

$$C = C_0 \exp(-kt)$$