



**GEOLEP-Laboratoire de géologie
de l'ingénieur et de l'environnement**



**Sciences de la Terre
ELSTE
Filière Géologie de l'Ingénieur**

SITES CONTAMINÉS

Prof. Dr. Aurèle Parriaux
avec la collaboration de
Dr M. Bensimon et Dr P. Turberg

Cours donné en partenariat avec
Prof. W. Wildi, UniGe

Table des matières

1. Quelques définitions et réflexions pour commencer	5
2. Un peu d'histoire	5
3. Objectifs du cours	8
4. Typologie spatio-temporelle de la pollution	8
4.1. Distribution dans l'espace	10
4.1.1. Pollutions ponctuelles	10
4.1.2. Pollutions diffuses	12
4.2. Distribution dans le temps	13
4.2.1. Pollutions continues	13
4.2.2. Pollutions accidentelles	13
4.3. Relation fréquence – degré de danger	16
5. Les contaminants	16
5.1. Propriétés des polluants	16
5.2. Classification des polluants	22
5.2.1. Polluants particuliers	22
5.2.2. Polluants solubles dans l'eau	23
5.2.2.1. Produits minéraux	23
5.2.2.2. Hydrocarbures solubles	25
5.2.3. Polluants peu solubles dans l'eau	25
5.2.3.1. Métaux lourds	25
5.2.3.2. Liquides non-miscibles dans l'eau (NAPL)	26
5.2.3.2.1. Polluants non-miscibles légers (LNAPL)	27
5.2.3.2.2. Polluants non-miscibles lourds (DNAPL)	27
6. Transport des polluants dans le sous-sol	30
6.1. Advection (= convection)	31
6.2. Dispersion cinématique	31
6.3. Diffusion moléculaire	33
6.4. Sorption	33
6.5. Dégradation	34
7. Gestion légale des sites contaminés	36
8. Méthodologie d'évaluation du risque	36
9. Méthodes de reconnaissance	38
9.1. Reconnaissance préliminaire	39
9.2. Reconnaissance principale	39
9.3. L'analyse des polluants	40
9.3.1. L'analyse des métaux lourds en solution par spectrométrie de masse à haute résolution	40
9.3.2. L'analyse des composés organiques	41
9.3.2.1. L'analyse par GC-MS	42
9.3.2.2. L'analyse par chromatographie liquide (LC)	44
9.4. Essais de lixiviation sur échantillons solides	45

10.Mesures préventives	48
10.1.Mesures au niveau de l'aménagement du territoire	48
10.2. Mesures techniques de prévention	49
11.Mesures d'assainissement	50
11.1. Décontamination	50
11.2.Confinement	53
12.Perspectives	53

1. Quelques définitions et réflexions pour commencer

En premier lieu, il est utile de définir quelques concepts de base qui aideront à la compréhension du cours.

Définitions générales

Polluant = substance d'origine anthropique qui modifie la nature du milieu et peut ainsi altérer son fonctionnement écologique. Les polluants ont des degrés de toxicité variables.

Anthropique = qui est lié à l'homme et à ses activités.

Toxicité = propriété d'une substance de pouvoir altérer la santé humaine

Ecotoxicité = propriété d'une substance de pouvoir altérer la biosphère

D'autres définitions plus détaillées seront données dans la suite du cours en fonction des besoins.

Avant d'entamer la partie théorique du cours, l'étudiant doit déjà se poser quelques questions fondamentales sur la problématique des sites contaminés. Par un travail en groupe, la réflexion suivante est proposée. Les réponses sont ensuite débattues en classe.

Réflexion et débat

Répondre aux questions suivantes, de manière structurée et en notant les points essentiels résultant des discussions en groupe.

Qu'est ce qu'un site contaminé ?

Quelles sont les différentes causes qui ont conduit à contaminer des sites ?

Comment repérer les sites potentiellement contaminés ?

Comment faire une première évaluation des risques qu'un site peut générer ?

Sur quels critères peut-on envisager de classer les sites par ordre de risque ?

2. Un peu d'histoire

L'histoire de la pollution peut être schématiquement décomposée en trois périodes. L'analyse historique est intéressante pour montrer comment ont évolué les relations homme – environnement au cours des siècles et par là pour dégager certains mécanismes de cette relation complexe, qui touche à tous les domaines des sciences et des sciences humaines.

Période I : civilisation préindustrielle (<1850)

Avant que l'homme ne soit doté de la machine, ses actions étaient fortement limitées dans l'espace et dans leur ampleur. La pollution n'était pourtant pas inexistante.

Les activités artisanales étaient déjà fortement développées et certaines étaient déjà polluantes. Par exemple, le tannage des peaux utilisait de grandes quantités de mercure qui causaient une forte mortalité professionnelle et créaient des premiers sites contaminés, dont on retrouve les traces encore aujourd'hui. Les mines artisanales qui produisaient ces métaux en étaient d'autres.

Les premières concentrations humaines dans les villes de l'époque engendraient de graves pollutions microbiologiques des eaux. L'état sanitaire des agglomérations urbaines était catastrophique : les égouts s'écoulaient directement dans les rues et les maisons utilisaient souvent l'eau de puits très voisins. Ces pollutions biologiques n'ont laissé que des témoignages historiques.

Période II : industrialisation «sauvage» (1850 à environ 1970)

Durant plus de cent ans, l'industrialisation a bouleversé les équilibres naturels. Le moteur du développement était uniquement socio-économique. L'industrialisation était «sauvage» au sens où un projet n'avait pratiquement pas à se soucier de son intégration environnementale.

Il en est résulté une dégradation écologique qui a atteint son paroxysme entre la fin de seconde guerre mondiale et les années septante environ. Cette période a en effet été la plus dévastatrice au sens où la croissance économique était maximale, la puissance des machines décuplée, pendant que la notion de protection de l'environnement n'était qu'à ses balbutiements. C'est de cette époque que nous avons hérité des principaux sites contaminés : grandes décharges d'ordures ou chimiques, sites industriels, sites militaires.

Période III : prise de conscience de la protection de l'environnement (1970 à 1990)

A partir de la fin des années soixante, une véritable prise de conscience du problème environnemental est née dans les sociétés développées. Les hommes politiques ont transmis cette préoccupation sociale aux gouvernements. Dès les années septante, on a vu sortir les premières lois donnant les bases légales à une action de protection de l'environnement. Par exemple, la Loi fédérale sur la protection des eaux de 1971 définit déjà le découpage du territoire en zones de protection différenciées, en fonction de la vulnérabilité des ressources en eau. La Loi fédérale pour la protection de l'environnement suivra quelque dix ans plus tard (LPE du 7 octobre 1983) avec l'introduction d'études d'impact sur l'environnement.

L'état va devoir se charger de la nouvelle tâche de gestion environnementale du territoire et des ressources. On voit germer dans toutes les administrations des offices de l'environnement. Il s'agit à ce stade surtout d'éviter la création de nouveaux sites contaminés. On n'ose pas encore vraiment parler ouvertement de l'assainissement des sites anciens.

Période IV : naissance de la notion de développement durable (1990 à nos jours)

Dès la fin du siècle, la notion de développement durable entre progressivement dans les esprits: En 1987, la Commission mondiale pour l'environnement et le développement, dite commission Brundtland (du nom de sa présidente), a donné une définition du développement durable qui est désormais reconnue dans le monde entier. Il s'agit d'un développement «qui permet à toutes les populations vivant actuellement sur Terre de satisfaire leurs besoins sans compromettre les possibilités de générations futures».

Les générations futures, comme les générations actuelles, ont droit à un environnement intact. Il ne faut toutefois pas assimiler le développement durable à la seule protection de l'environnement. La prospérité économique, de même que la protection des bases naturelles de la vie, sont nécessaires à la satisfaction de nos besoins matériels et immatériels. Seule une société solidaire sera en mesure de répartir équitablement les biens économiques, de préserver les valeurs de nos sociétés et de faire une utilisation mesurée des ressources naturelles. Le développement durable suppose l'égalité de traitement de ses trois composantes que sont l'environnement, l'économie et le social.

La période IV s'enchaîne logiquement sur les thèses de la période précédente. Elle structure l'action de l'homme à long terme avec la notion de durabilité.

Dans cet esprit, on aborde courageusement le problème de la décontamination des sites pollués, qui est une des clés de cette durabilité. Cette correction des erreurs passées est toutefois si lourde en implications économiques, politiques et en difficultés techniques qu'elle est abordée de manière prudente. En Suisse, l'Ordonnance sur les sites contaminés (OSites du 26 août 1998) fixe cette progressivité de l'action, sur la base d'un inventaire très général dans le pays, d'une évaluation du degré de danger des sites qui conduit à une action à long terme gérée par priorités. Cette démarche sera développée plus loin dans le cours (voir chapitre 7 et suivants).

Mais cette période «sage» rappelle aussi l'existence d'une limite importante, celle séparant le monde civil et le monde militaire. Les conflits armés de la fin du XX siècle ont généré en quelques jours des impacts environnementaux considérables :

guerre du Kuwait : pollution atmosphérique à l'échelle du Globe et du Golfe persique

guerre de Yougoslavie : pollution des sols et des eaux souterraines par bombardement de raffineries et d'usines stratégiques.

Cette «exception militaire» de tous les temps ne doit pas être négligée dans l'évaluation globale de la protection de l'environnement.

3. Objectifs du cours

- Apprendre aux futurs géologues et ingénieurs en quoi le sous-sol est concerné, et quelle est sa vulnérabilité face aux divers types de pollutions
- Leur enseigner par une base théorique et des exemples issus de la pratique quels sont les processus fondamentaux qui agissent sur la pollution de la géosphère à ses diverses échelles.
- Faire du géologue et de l'ingénieur des partenaires forts, compétents et indispensables dans les problèmes touchant à la pollution de l'environnement
- Leur apprendre à communiquer avec les autres professionnels de l'environnement, notamment ceux qui gèrent les composantes socio-économiques.

4. Typologie spatio-temporelle de la pollution

Les sites contaminés proviennent de l'accumulation locale de polluants dans la géosphère. Pour comprendre leur nature, les processus qui les ont générés, il est nécessaire d'examiner la pollution du sous-sol d'une manière plus générale.

La typologie de la pollution est basée sur plusieurs variables :

- a. la distribution dans l'espace
- b. la distribution dans le temps
- c. les domaines socio-économiques générateurs de la pollution

Le croisement de ces variables donne une typologie qui est résumée au tableau 4.1.

Ursache und Auftreten der Schadeneignisse Origine et répartition des événements polluants		Räumliches Auftreten / Répartition spatiale	
		diffus / diffus	punktuell / ponctuel
Herkunft der Verschmutzung Origine de pollution		Zeitliches Auftreten / Répartition temporelle	
		kontinuierlich / continu	ereignishaft / accidentel
Landwirtschaft, Gartenbau Agriculture, jardinage	1 Ausbringen von Düngemitteln, Klärschlamm und Pestiziden Epannage d'engrais, de boues d'épuration et de pesticides	6 Undichte Jauchegruben Fosses à purin fissurées	10 Leerung von Jauchegruben, nicht vorschriftsgemässe Entsorgung gefährlicher Stoffe Vidanges de fosses à purin, élimination non réglementaire de produits dangereux Le Chenit
	Montricher		
Wohngebiete Habitat	2 Diffuse Verluste aus defekten Abwasserleitungen Pertes diffuses par des conduites d'eaux usées	7 Verluste aus Heizöltanks Fuites légères de citernes à mazout	11 Überlaufen von Heizöltanks Débordement de citernes à mazout Locarno
	3 Kontinuierliche Verluste schädlicher Substanzen in grossen Industriegebieten Pertes continues de substances nocives en zones industrielles étendues	5 Nuklearunfälle Accidents nucléaires	12 Ereignishaft Freisetzung schädlicher Stoffe, nicht vorschriftsgemässe Entsorgung gefährlicher Stoffe L'orage accidentel de substances nuisibles, élimination non réglementaire de produits dangereux
Verkehrswege Voies de communication	4 Salzeinsatz im Winter, Abfließen von Öl und Metallverbindungen, Verdunstung von Treibstoff, Unkrautbekämpfung an Eisenbahnlinien Salage hivernal, écoulement d'huiles et de métaux, évaporation de carburant, dés-herbage des lignes ferroviaires		13 Strassen- und Bahnunfälle Accidents routiers et ferroviaires
	Forch		Orbe
Belastete Standorte Sites contaminés		9 Ehemalige Industrie- und Deponiestandorte, Schiessplätze, Unfallorte Anciens sites industriels, anciennes décharges, places de tir, sites d'accidents Gamsenried	

Die Ziffern beziehen sich auf die Fälle in Figur 12
Les chiffres se réfèrent aux cas de la figure 12

Le Chenit
Fallbeispiel, siehe Innenseite
Exemple, voir page intérieure

Tableau 4.1. : Classification des types de pollution selon le critère spatial et le critère temporel. Les types sont attribués aux diverses activités socio-économiques. Les numéros se réfèrent aux types qui sont analysés dans la répartition fréquence - degré de danger de la figure 4.7. Les noms en gras sont les cas représentés sur la feuille «Types de pollution des eaux souterraines» de l'Atlas hydrologique de la Suisse (Dupasquier et Parriaux, 2001).

Les deux premières variables sont liées au scénario d'apparition de la pollution.

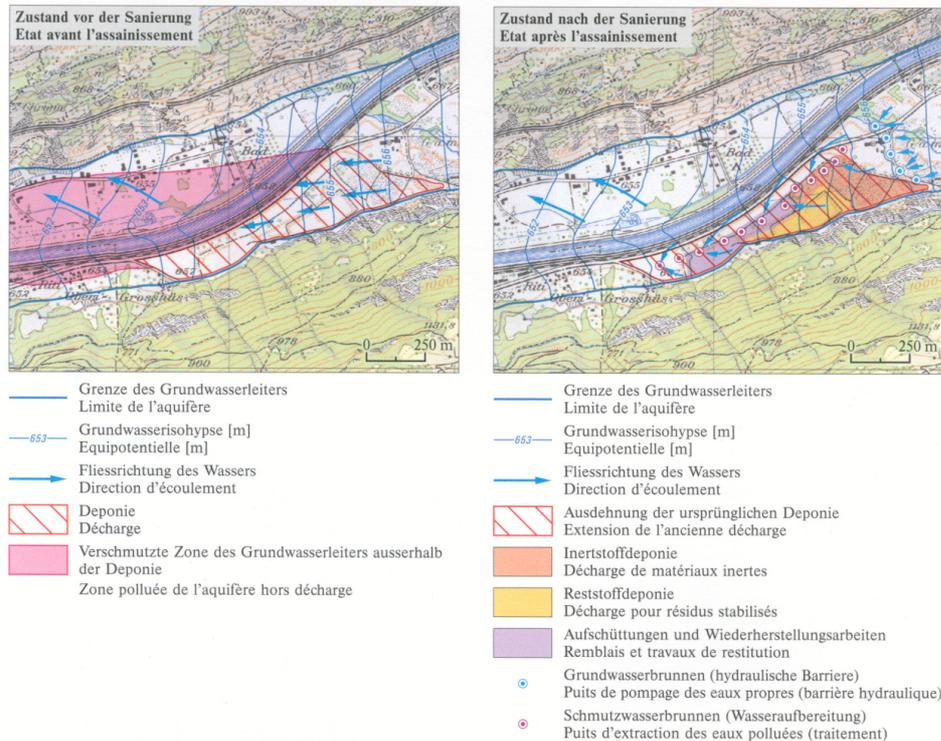
4.1. Distribution dans l'espace

On distingue schématiquement deux types de répartition spatiale :

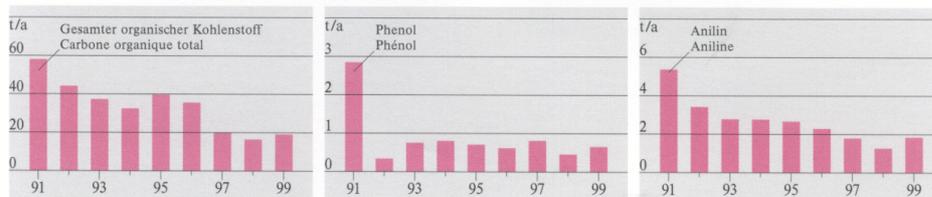
4.1.1. Pollutions ponctuelles

L'extension des contaminants est essentiellement locale, liée souvent à une décharge (fig. 4.1.) ou à un accident (fig. 4.2.). La notion de site contaminé s'applique parfaitement à ce type de pollution.

Punktuelle kontinuierliche Verschmutzung durch eine Deponie: Fallbeispiel Gamsenried (nach [6, 12, 13])
Pollution ponctuelle-continue par site contaminé: exemple de Gamsenried (d'après [6, 12, 13])



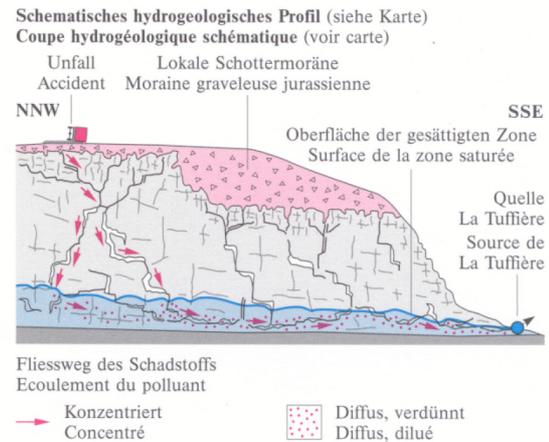
Sanierung ab 1991: Zeitreihe der aus den Schmutzwasserbrunnen entnommenen Schadstofffrachten
Assainissement dès 1991: série chronologique des masses de polluant extraites par les puits



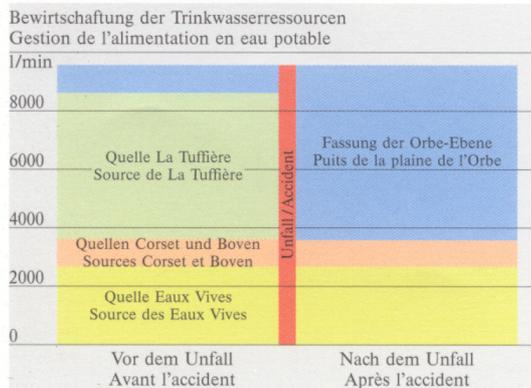
Geologische Einheit / Formation géologique	
Rezente Flussschotter	
Alluvions fluviales récentes	
Schadstoff / Polluant	
Zahlreiche organische und anorganische Substanzen aller Typen (s. Fig. 2 bis 5)	
Nombreuses substances organiques et inorganiques de tous les types (v. fig. 2 à 5)	
Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant	
Chemische Rückstände aus industrieller Produktion und verschiedene organische Substanzen	
Résidus chimiques de production industrielle et substances organiques diverses	
Schutz- und Sanierungsmaßnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés	
Reinigung von Deponiematerial und Schmutzwasser (s. Fig. 10), hydraulische Barriere im Zuflussbereich, Abdichtung (s. Fig. 11), Unterteilung des Deponieareals	
Traitement des dépôts, pompage et traitement des eaux polluées (v. fig. 10), barrière hydraulique en amont, étanchéification (v. fig. 11), segmentation des dépôts	

Figure 4.1. : Pollution liée à une ancienne décharge de produits chimiques. Cas de la décharge de Gamsenried (VS). Entre 1923 et 1962, Lonza SA a fabriqué de l'acétylène. L'hydrate de calcium, sous-produit de cette fabrication, a été mis en décharge à Gamsenried. Dès 1962, le caractère peu perméable de ce produit a permis l'entreposage de diverses substances organiques, avec l'accord des autorités fédérales. En 1978, une pollution de la nappe phréatique sous-jacente a été toutefois constatée. Les mesures d'assainissement effectuées ont porté en premier lieu sur l'incinération de la partie solide des déchets organiques et la création d'une barrière hydraulique en amont de la décharge. Dans la zone atteinte, douze puits ont été creusés dans le but de pomper les eaux souterraines polluées pour les traiter. Cette technique a permis notamment une extraction importante d'aniline. Aujourd'hui, la décharge est affectée au stockage de produits inertes et de déchets stabilisés. Atlas hydrologique de la Suisse.

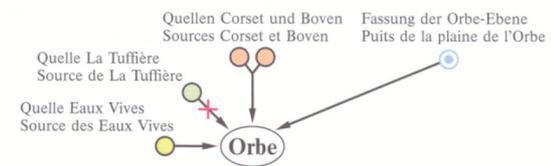
Punktueller ereignishafte Verschmutzung im Bereich von Verkehrswegen: Fallbeispiel Orbe (nach [1, 2])
Pollution ponctuelle-accidentelle par voies de communication: exemple d'Orbe (d'après [1, 2])



Wasserversorgung der Gemeinde Orbe
Adduction d'eau pour la commune d'Orbe

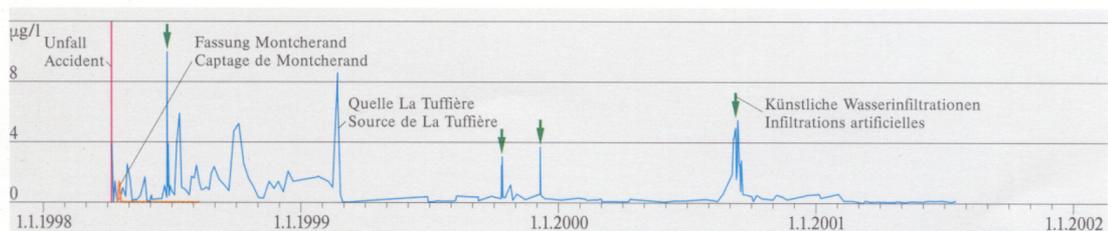


Schema der Zuleitung
Schéma d'adduction



✗ Unterbruch der Zuleitung in der Folge des Unfalls am 6. April 1998
 Interruption de l'adduction d'eau suite à l'accident du 6 avril 1998

Zeitreihe des Organo-Zinngehalts
Série chronologique des teneurs en organo-étain



Geologische Einheit / Formation géologique

Verkarstete Karbonatgesteine
 Roches carbonatées karstiques

Schadstoff / Polluant

Organisches Zinnderivat; schwere, flüchtige organische Verbindung (s. Fig. 2)
 Dérivé organique d'étain; composé organique lourd volatil (v. fig. 2)

Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant

Produkt zur Herstellung von Fussbodenbelägen (Transportgut des verunfallten Lastwagens)
 Produit destiné à la fabrication de revêtement de sols (transporté par camion lors de l'accident)

Schutz- und Sanierungsmassnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés

Sanierung der Unfallstelle, starke künstliche Wasserinfiltrationen im Bereich des Verschmutzungsherd, Wasseraufbereitung
 Assainissement du site de l'accident, infiltrations artificielles massives d'eau dans le foyer de pollution, traitement de l'eau

Figure 4.2. : Le 6 avril 1998, un camion a quitté accidentellement la semi-autoroute Vallorbe-Orbe. Son chargement de dérivés organiques d'étain s'est répandu dans le terrain dans une zone en liaison hydrogéologique directe avec la source de La Tuffière, une des principales ressources de la ville d'Orbe. La source a été mise hors service immédiatement. Le puits de la plaine de l'Orbe a heureusement pu couvrir ce subit déficit d'approvisionnement. Le polluant est arrivé rapidement à la source, la rendant inutilisable pendant plusieurs années. Pour accélérer la réhabilitation de l'aquifère, des infiltrations massives d'eau ont été réalisées, permettant de libérer des quantités importantes de polluant. La source de Montcherand, moins gravement touchée, a pu être remise en service plus rapidement. Atlas hydrologique de la Suisse.

4.1.2. Pollutions diffuses

Ce sont des pollutions dont la répartition spatiale dépasse la notion de site : une nappe souterraine entière, une région, un pays, le Globe entier. La source polluante peut-être diffuse également, par exemple les nitrates et polluants phytosanitaires de l'agriculture (fig 4.3) ou ponctuelle comme dans le cas de Tchernobyl (fig 4.4). La notion de site contaminé au sens strict du mot ne s'applique pas à de tels cas.

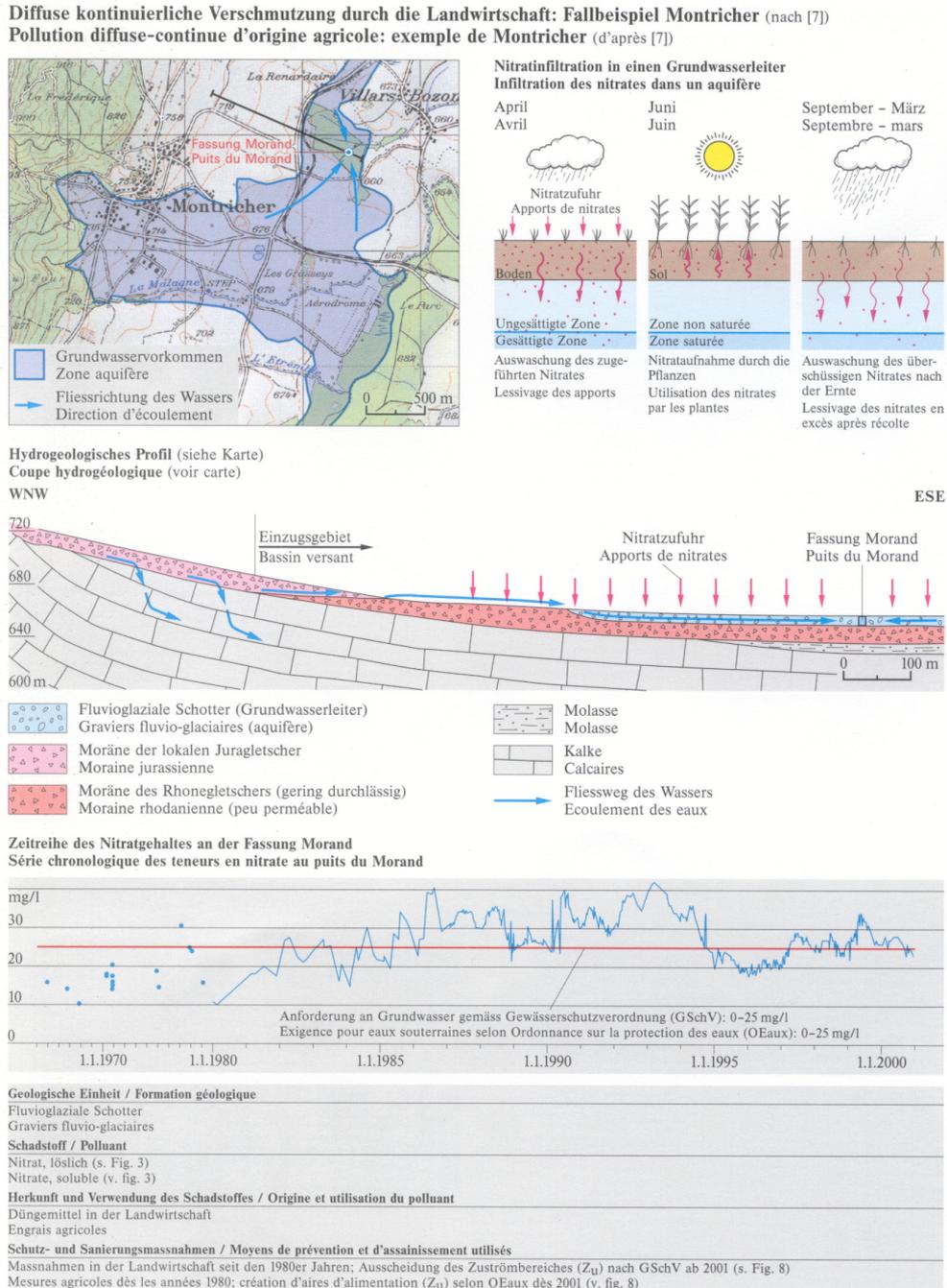


Figure 4.3. : Contamination par les nitrates issus de l'agriculture. Puits de la ville de Morges à Montricher. L'aquifère de Montricher (VD) constitue une réserve importante située dans une zone de cultures intensives. C'est la raison des fortes teneurs en nitrates présentes dans l'eau. Les fertilisants et les produits phytosanitaires ont tendance à être lessivés du sol, surtout dans les cultures en terre ouverte et après la récolte. Ce transport de substance vers le sous-sol et la nappe est surtout effectif dans les zones sensibles où le sol repose sur les graviers fluvioglaciaires fortement drainants. Les mesures prises récemment par la ville de Morges permettent de réduire ces teneurs en substances indésirables. Atlas hydrologique de la Suisse.

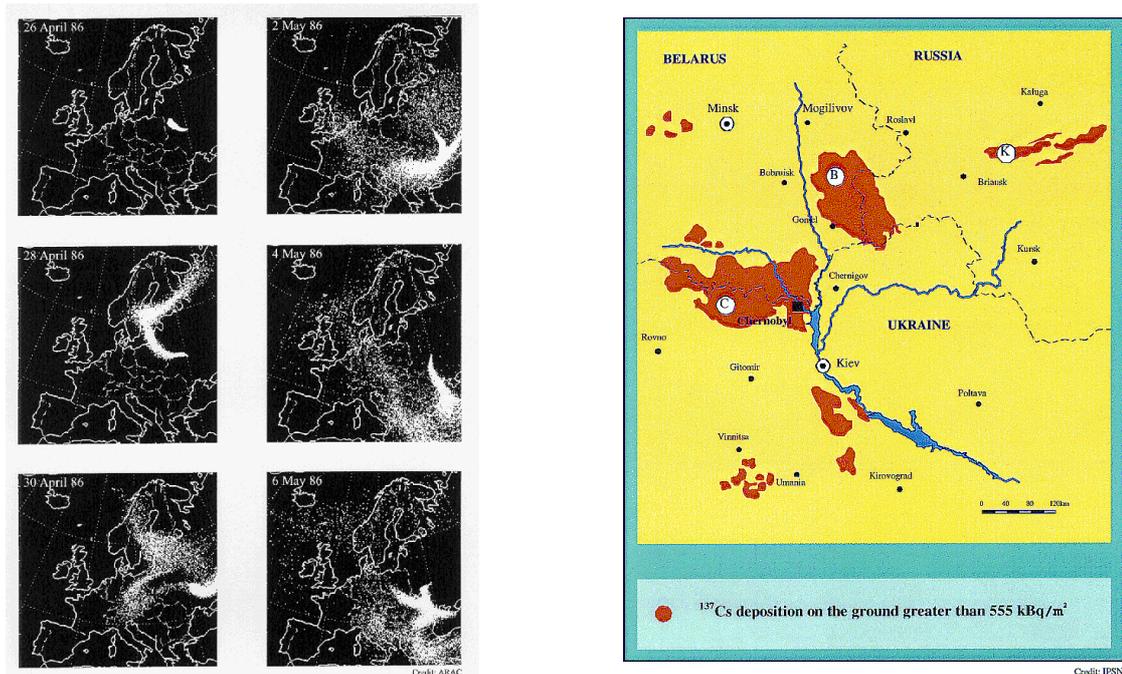


Figure 4.4. : L'accident nucléaire de Tchernobyl a été typiquement un cas de répartition diffuse dans l'espace en raison de la dissémination dans l'atmosphère, puis dans les eaux de surface et dans les sols. La partie gauche de la figure montre la propagation dans l'atmosphère à six dates différentes. On voit que les variations dans la direction des vents durant ces 10 jours ont fortement disséminé la pollution sur le continent européen, d'abord vers l'ouest, puis le nord, l'est, et enfin le sud. La partie droite de la figure décrit les zones où les sols ont été fortement pollués en césium 137 radioactif.

4.2. Distribution dans le temps

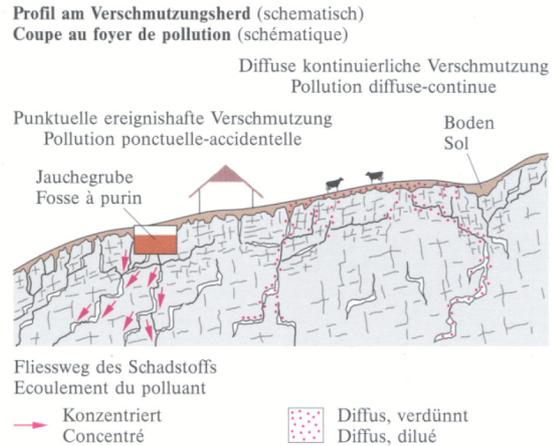
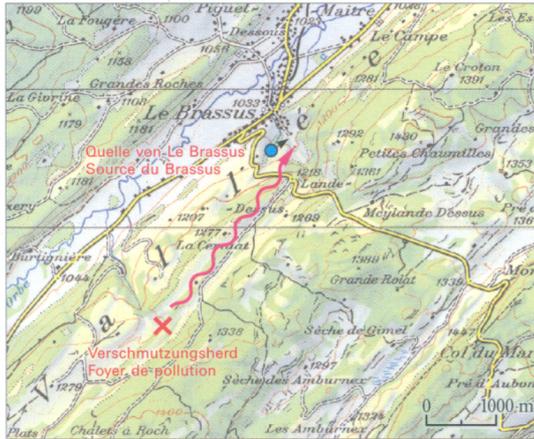
4.2.1. Pollutions continues

Le largage de polluants peut se produire de manière continue, la plupart du temps de manière invisible. Par exemple, un raccord entre deux tuyaux connectant des citernes peut fuir continuellement, sans que l'on s'en aperçoive sur la consommation en mazout. Ce type de cas est particulièrement pernicieux car le polluant peut contaminer le sous-sol pendant des années voire des décennies sans que l'on prenne une quelconque mesure. De grands volumes de terrain peuvent ainsi être contaminés. Un tel cas s'est produit à Payerne dans les années septante avec l'ancien puits de la Condenserie. Cet ouvrage qui alimentait de manière privilégiée la ville a cessé sa production du jour au lendemain par l'apparition d'hydrocarbures dans l'eau potable. Le raccordement réparé, des travaux importants ont été investis pour sauver la nappe. Pendant des années, un puits d'assainissement a extrait l'eau polluée, sans véritable succès. Finalement, Payerne a renoncé définitivement à l'usage de cette nappe alluviale. Un autre cas avec des polluants chlorés est rapporté au chapitre 11 à propos des méthodes de décontamination in-situ (voir fig. 11.1.).

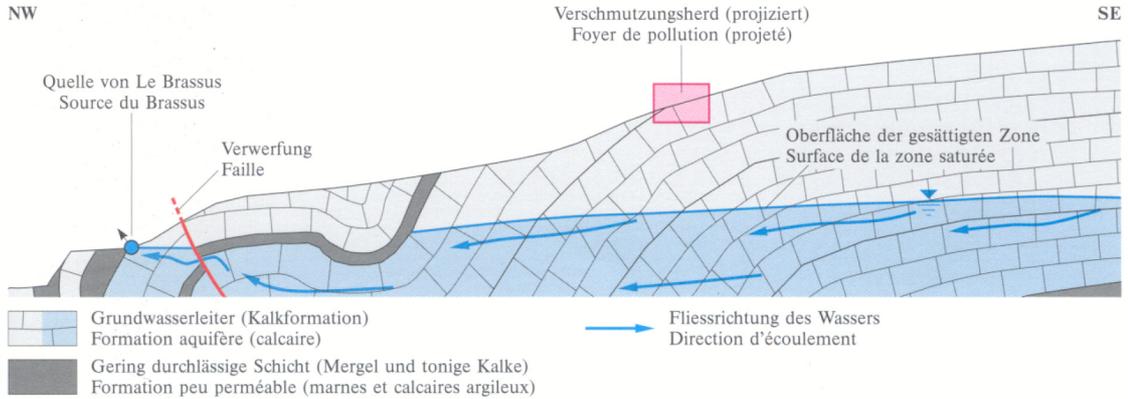
4.2.2. Pollutions accidentelles

Les accidents représentent les cas les plus fréquents. Malgré les sécurités techniques de plus en plus développées, on ne peut les éviter totalement. Ces mesures techniques et d'aménagement du territoire tendent essentiellement à en réduire l'impact. Les accidents proviennent de tous les secteurs socio-économiques. Les plus graves, qui ont des conséquences à grande échelle, sont nucléaires (p ex Tchernobyl) et chimiques (p ex l'incendie de Schweizerhalle à Bâle). De très nombreux cas ont des impacts limités qui en font typiquement des sites contaminés (circulation, manutention, sabotages etc.). Les figures 4.5 et 4.6 présentent deux exemples qui illustrent la diversité de ces cas.

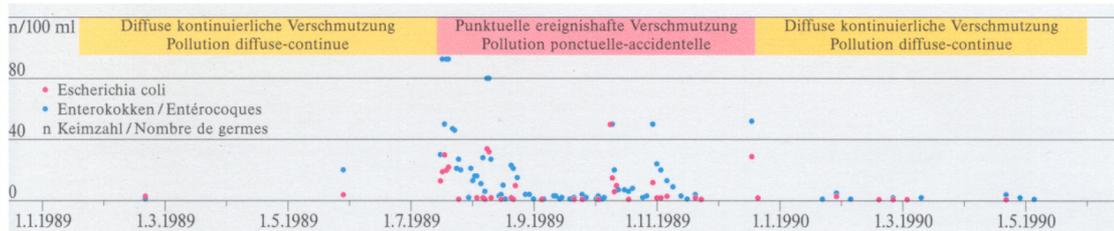
Punktueller ereignishafte Verschmutzung durch die Landwirtschaft: Fallbeispiel Le Chenit (nach [4])
Pollution ponctuelle-accidentelle d'origine agricole: exemple du Chenit (d'après [4])



Schematisches hydrogeologisches Profil (ohne Masstab)
Coupe hydrogéologique schématique (sans échelle)



Zeitreihe des Bakteriengehalts an der Quelle von Le Brassus
Série chronologique des teneurs en bactéries à la source du Brassus



Geologische Einheit / Formation géologique

Verkarstete Karbonatgesteine
 Roches carbonatées karstiques

Schadstoff / Polluant

Fäkalbakterien, partikelförmige Stoffe (s. Fig. 5)
 Bactéries d'origine fécale, pollution particulière (v. fig. 5)

Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant

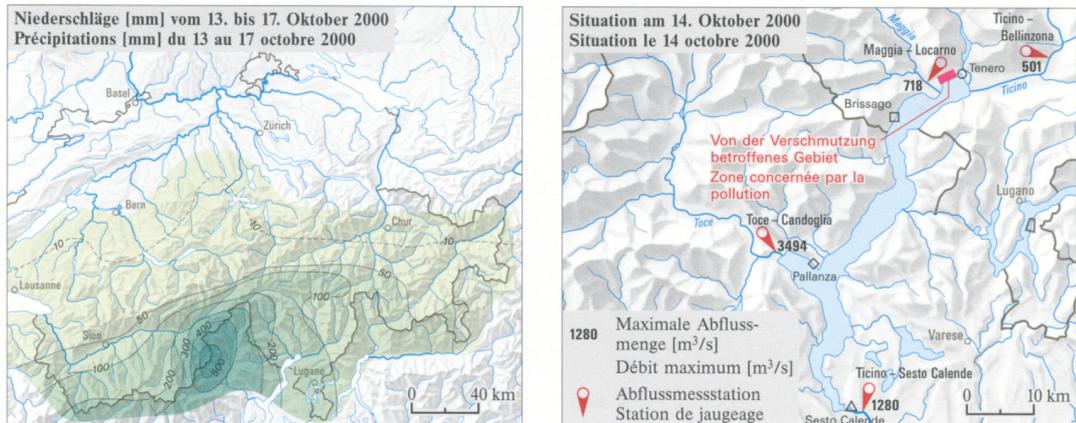
Jauchegruben, Alpweiden
 Fosses à purin, alpages

Schutz- und Sanierungsmassnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés

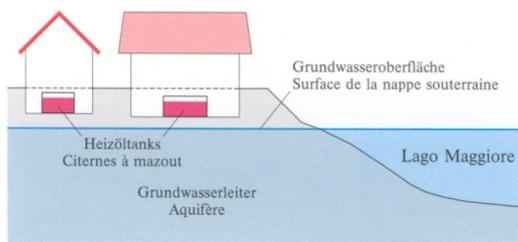
Schutzzonen (s. Fig. 8), bauliche Massnahmen (Sicherung der Installationen, s. Fig. 9), Sensibilisierung in der Landwirtschaft
 Zones de protection (v. fig. 8), mesures techniques (sécurisation des installations, v. fig. 9), sensibilisation des agriculteurs

Figure 4.5. : Cas de la pollution au purin de la source du Brassus (Vallée de Joux). La source du Brassus présente une double image de la pollution des eaux souterraines. D'une part une pollution diffuse-continue par bactéries fécales provient des alpages, fréquents dans cette région karstique vulnérable. D'autre part, elle a connu une vidange intempestive d'une fosse à purin dans un alpage situé au Sud du Brassus (dans la même semaine, un accident de locomotive mettait hors-service le puits du village du Pont, seconde ressource majeure de la Vallée de Joux). La mise en place de mesures de protection d'urgence pour alimenter la population a été nécessaire, comme le forage de nouveaux puits. D'autres mesures ont également été prises pour le long terme, notamment la délimitation des zones de protection, la sensibilisation des exploitants d'alpage et la modernisation des installations de stockage d'engrais de ferme. Une station de traitement des eaux a finalement été construite sur la source du Brassus. Atlas hydrologique de la Suisse.

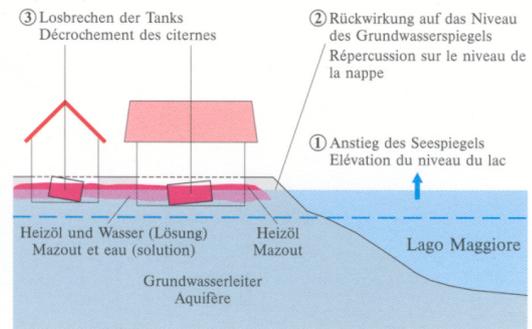
Punktueller ereignishaftige Verschmutzung in einem Wohngebiet: Fallbeispiel Locarno (nach [3, 11])
Pollution ponctuelle-accidentelle par l'habitat: exemple de Locarno (d'après [3, 11])



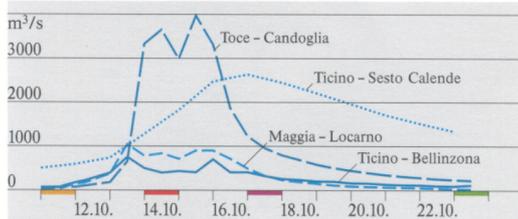
Anstieg des Seespiegels als Folge der Niederschläge
Élévation du niveau du lac suite aux précipitations
 Normale Verhältnisse
 Situation normale



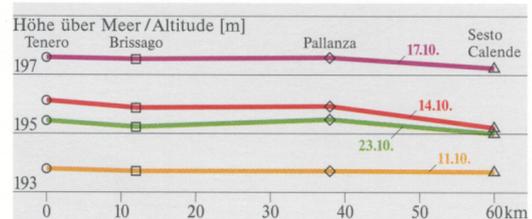
Hochwassersituation
 Situation lors de la crue



Abflussmengen der Fließgewässer vom 11. bis 23. Oktober 2000
Débîts des cours d'eau du 11 au 23 octobre 2000



Seespiegel des Lago Maggiore vom 11. bis 23. Oktober 2000
Niveau du Lac Majeur du 11 au 23 octobre 2000



Geologische Einheit / Formation géologique
Schuttkegelablagerungen Dépôts de cône de déjection
Schadstoff / Polluant
Kohlenwasserstoffe; leichte, flüchtige organische Verbindungen (s. Fig. 4) Hydrocarbures; composés organiques légers volatils (v. fig. 4)
Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant
Heizöltanks Citernes à mazout
Schutz- und Sanierungsmassnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés
Bauliche Massnahmen (Sicherung der Tanks), Gebäudekonzipierung (s. Fig. 9, Beispiel 1) Mesures techniques (sécurisation des citernes), conception des bâtiments (v. fig. 9, exemple 1)

Figure 4.6. : Du 13 au 17 octobre 2000, de très fortes précipitations se sont produites dans la région de l'Est du Valais, entraînant notamment la catastrophe de Gondo. Ces masses d'eau se sont écoulées dans le Lac Majeur. Or, non seulement la capacité de vidange du Lac Majeur à son embouchure à Sesto Calende est limitée, mais ces arrivées latérales ont eu également un effet barrage à l'écoulement des eaux de la partie septentrionale du Lac. Les nappes souterraines, en communication avec ces eaux, ont vu ainsi leur niveau s'élever. Les eaux souterraines ont alors envahi les sous-sols des habitations, faisant flotter les citernes à mazout dont le contenu s'est répandu parfois dans la nappe. Ce cas est typique de réactions en chaîne. Atlas hydrologique de la Suisse.

4.3. Relation fréquence – degré de danger

Les différents types de scénario de pollution peuvent être analysés selon leurs fréquence d'occurrence d'une part, de leur dangerosité d'autre part. Cette analyse est représentée qualitativement dans le graphique de la figure 4.7.

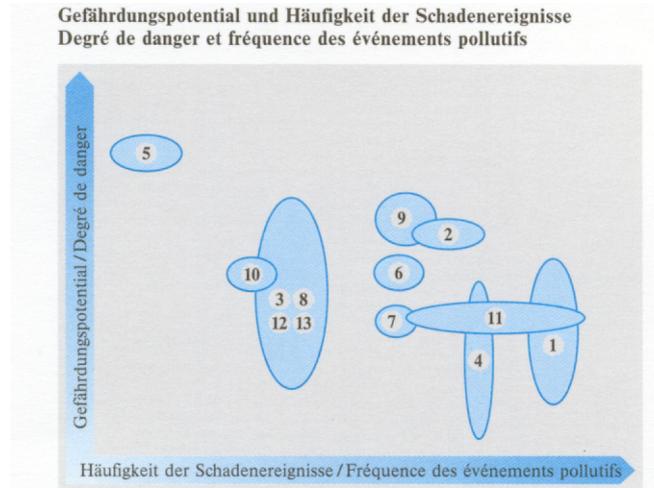


Figure 4.7. : Relation fréquence - degré de danger pour les principaux types de pollution. On constate avec réconfort que les cas les plus dangereux sont les moins fréquents, par exemple les accidents nucléaires (no 6). Les pollutions les plus «banales» sont par exemple l'excès de fertilisants dans l'agriculture (no 1). Les numéros se réfèrent aux types de pollution présentés au tableau 4.1.

5. Les contaminants

Il existe une telle variété de polluants qu'il est nécessaire de les classer en familles de produits. Pour ce faire, il faut déjà passer en revue les principales propriétés de ces substances.

5.1. Propriétés des polluants

Les substances polluantes sont caractérisées par plusieurs propriétés fondamentales, qui ont une importance dans la gestion des risques toxicologiques et environnementaux. Voici quelques définitions utiles, en complément de celles qui ont été données au début du cours.

Viscosité

Important pour :

- lixiviation du foyer de pollution
- percolation
- écoulement en zone saturée

C'est une notion familière. Chacun sait que le miel est plus visqueux que l'huile, elle-même plus visqueuse que l'eau. Plus fondamentalement, cette importante caractéristique des fluides réels traduit la tendance des particules du fluide à coller les unes aux autres ou encore la facilité plus ou moins grande de déplacement (diffusion) d'une molécule dans un environnement encombré par d'autres molécules (friction). On distingue en fait deux types de viscosités: cinématique et dynamique.

La viscosité cinématique est plus facile à mesurer.

La viscosité dynamique est plus utile en physique.

La viscosité cinématique se mesure dans un tube à essai dans lequel on fait tomber une bille. Sa vitesse stabilisée dépend de la viscosité, de la densité de la bille et de la densité du fluide, puisque la poussée d'Archimède freine la bille. Ainsi, dans deux fluides de même viscosité (dynamique), mais de densités différentes, on mesurera une vitesse de chute de la bille, et donc une viscosité cinématique différente. Ce n'est pas pratique.

On utilise plutôt la viscosité dynamique, cependant plus difficile à mesurer, par écoulement entre deux plaques parallèles P1 et P2, de surface S , séparées d'un film de fluide d'épaisseur h .

Lorsque l'on soumet P1 à un mouvement de translation, ce mouvement tend à se transmettre à P2 du fait de la viscosité du fluide. Il est nécessaire, pour que P1 ait une vitesse de translation v constante, de lui appliquer une force F .

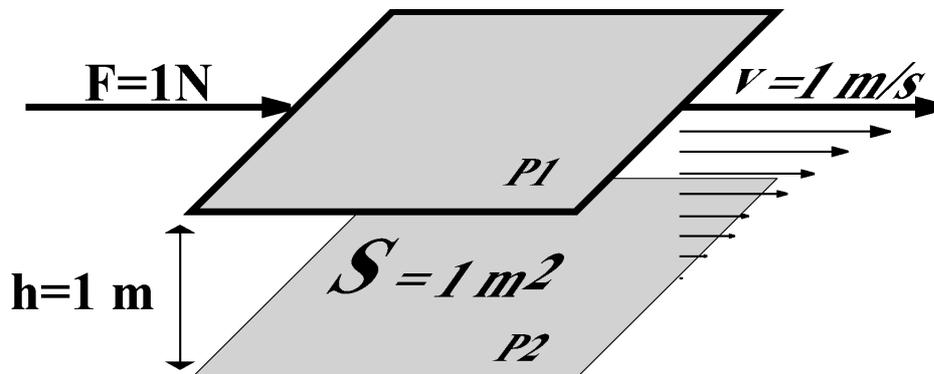
La viscosité dynamique μ est alors définie par :

$$\mu = F.h / (v.S)$$

μ s'exprime donc en $[N.s.m^{-2}]$, ou encore en $[Pa.s]$. On utilise aussi le poise (P): $1 Pa.s = 10 P$

Définition expérimentale de la viscosité dynamique:

Considérons deux plaques qui trempent dans un fluide. Leur surface est de $1 m^2$. Elles sont distantes de $1 m$. L'une des plaques se déplace par rapport à l'autre parallèlement au plan des plaques. La vitesse de déplacement v est de $1 m/s$. Si la force de résistance au cisaillement F est de $1 newton$, alors la viscosité du fluide est de $1 poise$.



La viscosité cinématique ν est liée à la viscosité dynamique par: $\nu = \mu / \rho$

où ρ est la masse volumique du fluide. ν s'exprime en m^2/s . On utilise aussi le Stoke (St):

$1 m^2/s = 10^4 St$

Valeurs type :

	Eau	Air
μ (Pa.s)	$1.14 * 10^{-3}$	$1.78 * 10^{-5}$
ν ($m^2.s^{-1}$)	$1.14 * 10^{-6}$	$1.45 * 10^{-5}$

Condition:

$T = 15^\circ C$ et $P = 1 bar$.

Volatilité

Important pour :

- volatilisation depuis le foyer de pollution
- volatilisation depuis la zone non saturée et la zone saturée

Aptitude d'une substance à s'évaporer, généralement mesurée par la tension de vapeur. Certains hydrocarbures halogénés sont particulièrement volatils. Par exemple, le 1,1 - dichloroéthylène, qui est le plus volatil des hydrocarbures lourds, présente une tension de vapeur de 500 mm Hg. La pollution induite par ces produits affecte non seulement les eaux souterraines mais également l'air interstitiel de la zone non saturée.

Equivalent : Volatility.

Solubilité

Important pour :

- lixiviation du foyer de pollution
- transport en zone non saturée et zone saturée

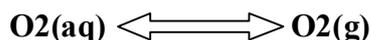
La solubilité est la capacité d'un corps à entrer en solution dans un milieu donné.

La limite de solubilité est la quantité maximale de soluté en solution dans un solvant, exprimée en kilogramme par mètre cube ou mole par litre de solvant.

Solubilité des gaz : Loi de Henry

Les gaz se dissolvent dans un liquide pour former des solutions. Cette dissolution est un processus contrôlé par un équilibre chimique entre la phase gazeuse et la phase liquide, caractérisé par une constante d'équilibre.

Comme exemple, considérons l'équilibre entre l'oxygène gaz et l'oxygène dissous dans l'eau :



L'équation régissant cet équilibre est :

$$p = K'_c C$$

Cette définition est connue comme étant la loi de Henry, chimiste anglais qui a été, en 1818, le premier à découvrir, qu'il existe une relation linéaire entre la concentration d'un gaz dissous C et sa pression partielle p au dessus de liquide.

Sachant que, à pression atmosphérique de 1 atm et à 25°C :

- la concentration de O_2 est de 20,948 % mole dans l'air, ce qui correspond à une pression partielle de O_2 de 0,20948 atm et,
- la constante de Henry K'_c , pour l'oxygène dans l'eau, est de 756.7 atm/(mol/l)

Alors, on peut facilement calculer la concentration C de l'oxygène dissous à l'équilibre dans l'eau par l'équation :

$$C = (1/K'_c) * p$$

Ce qui donne :

$$C = 0,20948 \text{ atm} / 756,7 \text{ atm} / (\text{mol/l}) = 2,768 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \text{ ou } 0,2768 \text{ mmol/l} \text{ ou } 8,86 \text{ mg de O}_2/\text{l}$$

La constante de Henry dépend du gaz, du solvant et de la température.

A noter que cette loi, décrivant le comportement linéaire de la dissolution des gaz dans une solution, est valable uniquement pour des concentrations basses de gaz dissous.

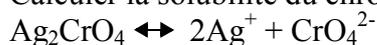
Solubilité des solides :

Le produit de solubilité (K_S) est défini comme le produit des concentrations (ou des activités) des espèces dissoutes à l'issue de la solubilisation à une température donnée. Le produit de solubilité est une constante d'équilibre thermodynamique conformément à la loi d'action de masse.

Exemple de calcul du produit de solubilité K_S à partir de la solubilité s :

Exemple de calcul de la solubilité s à partir du produit de solubilité K_S :

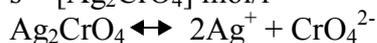
Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans de l'eau à 25° est de $2,15 \cdot 10^{-12}$.
Calculer la solubilité du chromate d'argent. $\text{Ag} = 108$; $\text{Cr} = 52$; $\text{O} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$K_S = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,15 \cdot 10^{-12}$$

A saturation, la quantité de chromate d'argent dissoute correspond à la solubilité de ce sel:

$$s = [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] \text{ mol/l}$$



Donc en exprimant le K_S en fonction de la solubilité, on obtient :

$$K_S = [2s]^2 \cdot s = 4s^3 = 2,15 \cdot 10^{-12}$$

$$\Rightarrow s = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow s = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 332 \text{ g/mol} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$$

$$\Rightarrow s = 27 \text{ mg/l de Ag}_2\text{CrO}_4$$

Equivalent anglosaxon : Solubility product.

Mobilité

Important pour :

- lixiviation du foyer de pollution
- transport en zone non saturée et zone saturée

Aptitude d'une substance ou de particules à migrer, soit sous l'action de la gravité, soit sous l'influence de forces locales.

Equivalent anglosaxon : Mobility.

Coefficient de partage eau / solide (Kd)

Important pour :

- lixiviation du foyer de pollution
- transport en zone non saturée et zone saturée

Rapport entre la concentration en élément adsorbé et la concentration à l'état dissous à l'équilibre. Il est généralement utilisé pour quantifier la sorption sur les sols, les sédiments ou les particules en suspension. L'intensité de cette sorption dépend des propriétés de l'élément étudié et de celles du sol.

Le coefficient de partage eau/sol est souvent exprimé par:

$$K_d = \frac{q \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]}{C \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]}$$

Où K_d est le coefficient de partage eau/sol, q est la concentration d'un composé chimique A dans le sol en mg/g de sol.

Pour un élément fortement sorbé la concentration q augmente, donc le coefficient K_d augmente

C est sa concentration dans l'eau en mg/L (ou mg/cm³) à l'équilibre.

Remarquons donc que l'unité de K_d est un volume d'eau par masse de sol (L/Kg de sol ou cm³/g de sol). Elle provient du rapport d'unités suivant:

$$\frac{\frac{\text{masse soluté}}{\text{masse sol}}}{\frac{\text{masse soluté}}{\text{volume eau}}} \Rightarrow \frac{\text{volume eau}}{\text{masse sol}}$$

K_d est spécifique à un système donné, et dépend fortement des caractéristiques du sol d'une part et du composé chimique d'autre part.

Synonyme anglosaxon : Soil - water partition coefficient.

Toxicité

Important pour : - exutoire

Résultat de l'action plus ou moins néfaste pour un organisme vivant que peuvent exercer des substances chimiques entrant en contact avec celui - ci.

On dit qu'une substance est toxique lorsque, après pénétration dans l'organisme, par quelque voie que ce soit - à une dose appropriée, en une fois ou en plusieurs fois très rapprochées, ou par petites doses longtemps répétées - elle provoque, dans l'immédiat ou après une phase de latence plus ou moins prolongée, de façon passagère ou durable, des troubles d'une ou plusieurs fonctions de l'organisme pouvant aller jusqu'à leur suppression complète et entraîner la mort : on parle alors de toxicité létale.

On distingue la toxicité aiguë (causant la mort ou des désordres physiologiques importants immédiatement ou peu de temps après l'exposition), subaiguë (effets dus à des doses plus faibles, se produisant à court terme, sur des organes cibles, parfois réversibles), ou chroniques (causant des effets irréversibles à long terme par une absorption continue de petites doses de polluants ou des effets cumulatifs).

Equivalent anglosaxon : Toxicity.

Dose létale (DLn) (DL 0) (DL 50)

Dose d'un produit toxique qui entraîne la mort d'un pourcentage n dans une population donnée, pendant un temps donné, dans une expérience donnée.

Equivalent anglosaxon : Lethal dose.

DL 0 : Dose maximale testée ne provoquant aucune mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique.

DL 50 : Dose provoquant 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique.

Concentration létale (CLn) (CL 0) (CL 50)

(CLn) : Concentration d'un produit toxique qui entraîne la mort d'un pourcentage n dans une population donnée, pendant un temps donné, dans une expérience donnée.

Equivalent anglosaxon : Lethal concentration.

CL 0 : Concentration maximale testée ne provoquant aucune mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique.

CL 50 : Concentration provoquant 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique.

Ecotoxicité

Important pour :

- exutoire

Capacité d'une substance, du fait de sa toxicité, de produire des effets nuisibles ou incommodes pour des micro - organismes, des animaux, des plantes, ou pour l'homme par le biais de l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Ecotoxicity.

Écotoxicologie

Science qui étudie l'impact des substances chimiques sur les écosystèmes. Elle prend en compte d'une part le devenir des substances dans l'environnement (phénomènes de dégradation biotique et abiotique) et d'autre part les effets toxiques ou l'écotoxicité des substances, et les mécanismes par lesquels s'effectue la pollution de la biosphère.

Equivalent anglosaxon : Ecotoxicology.

5.2. Classification des polluants

Les manières de classer les produits pouvant polluer le sous-sol sont multiples, selon que l'on soit chimiste, biologiste, géologue, ingénieur, toxicologue ou spécialiste en droit. Nous retiendrons pour cet enseignement la classification la plus courante dans le monde de la pratique de la contamination des eaux souterraines. Celle-ci privilégie la caractérisation physique du polluant et notamment ses relations avec l'eau. Trois grandes familles gouvernent cette classification.

5.2.1. Polluants particuliers

Ce sont principalement les polluants microbiologiques, soit des germes et des virus pathogènes. Ils sont présents des êtres vivants qui les portent. Ils entrent dans l'environnement externe par les déjections fécales. Les microbes les plus dangereux pour l'homme sont ceux d'origine humaine. Ils polluent les eaux par des conduites défectueuses des réseaux d'égouts (fig 5.1).

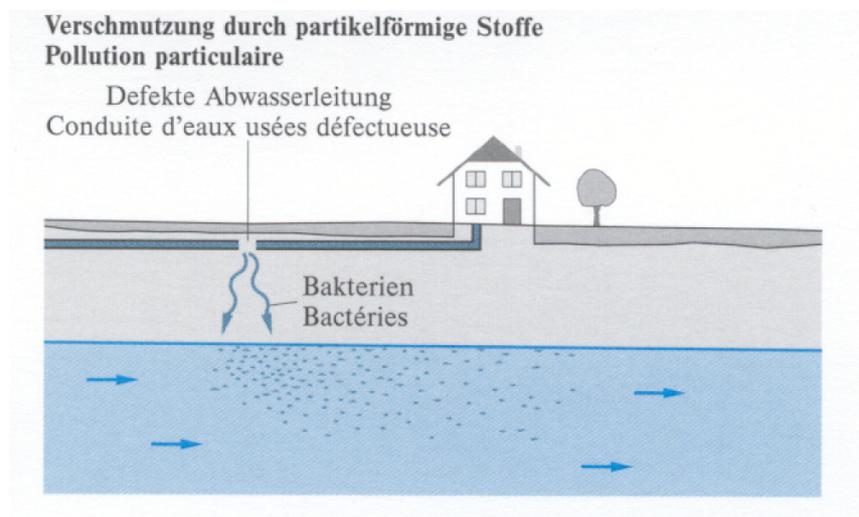


Figure 5.1. : Les pollutions bactériologiques sont une forme courante de pollution particulaire. Il suffit d'un défaut mineur dans une conduite d'eau usée domestique pour altérer gravement la potabilité d'une eau souterraine.

Ceux de portage animal proviennent des engrais de ferme utilisés dans l'agriculture. La lixiviation des fumiers et autre purins pendant les périodes pluvieuses fait pénétrer ces germes dans le sous-sol. Si le substrat géologique possède une bonne porosité d'interstices, les bactéries sont aisément retenues. Les virus, de très petite taille, passent généralement ces filtres naturels. Les aquifères à porosité de fissure ou karstique sont peu efficaces pour épurer ces eaux (voir fig 4.6. Le Chenit)

La durée de vie de ces êtres vivants dans le sous-sol étant limitée à quelques dizaines de jours, il n'existe pas vraiment de site contaminé "fossile" généré par ce type de pollution. Il n'y a aujourd'hui que des sites où les eaux souffrent de ce type de pollution. Les zones de protection des eaux souterraines s'appliquent dans de tels cas, couplées à des mesures de sécurisation des installations et à des restrictions d'épandage pour le volet agricole.

5.2.2. Polluants solubles dans l'eau

Il n'y a pas de seuil limite dans la notion de solubilité. Nous groupons dans cette famille les composants dont la majeure partie de la masse peut être transportée en solution dans les eaux souterraines. Certains seront aussi mobiles que l'eau (fig 5.2), d'autres présenteront des phénomènes de retardation qui les rendront plus lents.

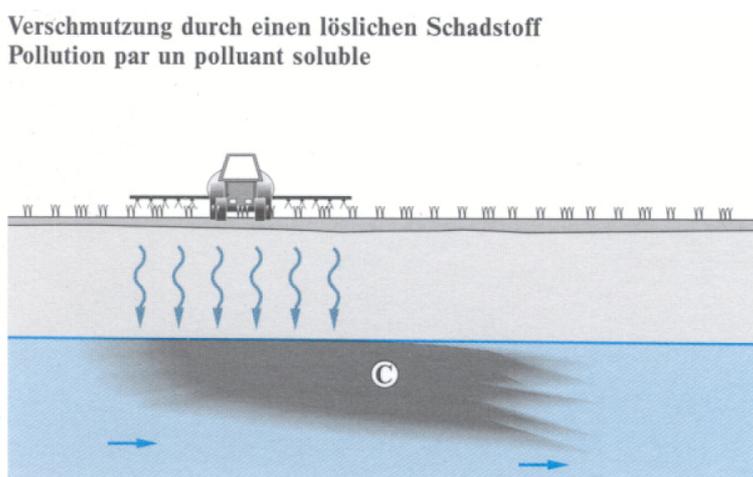


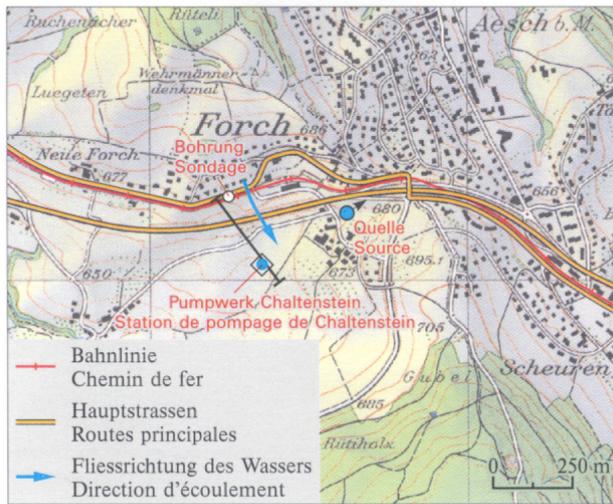
Figure 5.2. : Les polluants solubles dans l'eau s'étendent après un certain temps sur toute l'épaisseur de la zone saturée, au gré de la dispersion cinématique de l'eau et de la diffusion moléculaire. Point C : voir figure 5.4. Légende : voir fig 5.1.

Chimiquement, il y a lieu de distinguer deux familles de produits.

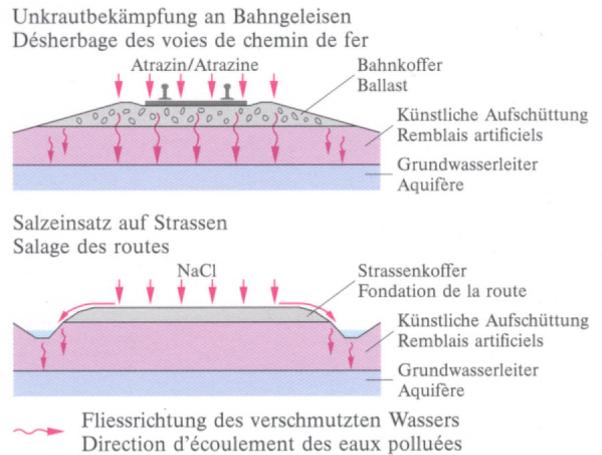
5.2.2.1. Produits minéraux

Ces produits correspondent à tous les sels minéraux à haute solubilité (p ex les sels d'halogénures, de sulfates, de nitrates et de borates. En plus des décharges, l'agriculture avec les nitrates (fig 5.3.) et la route avec les chlorures de déneigement (fig 5.3.) sont les principaux émetteurs de ce genre de produit.

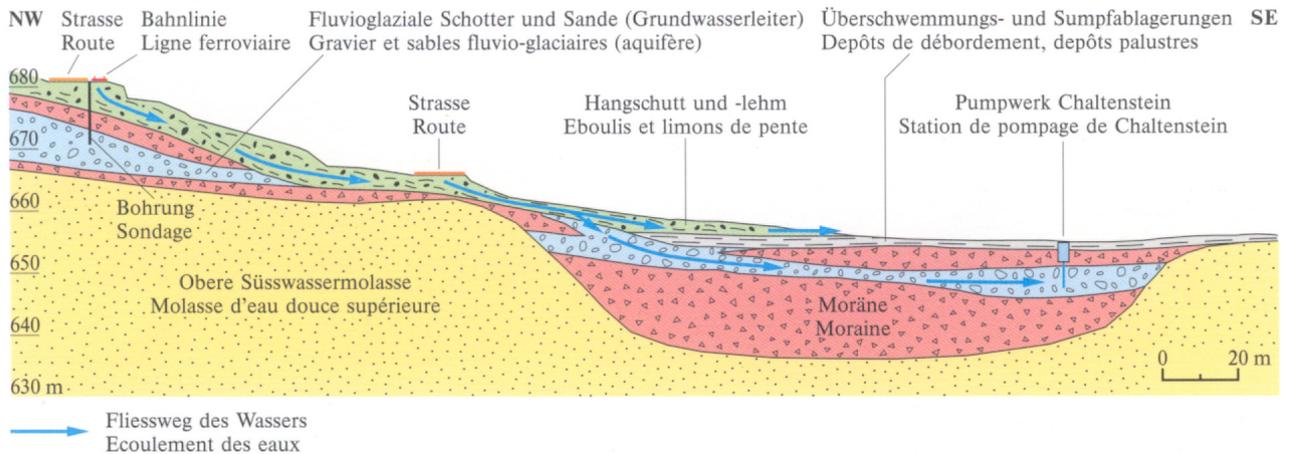
Diffuse kontinuierliche Verschmutzung im Bereich von Verkehrswegen: Fallbeispiel Forch (nach [5, 10])
Pollution diffuse-continue par voies de communication: exemple de Forch (d'après [5, 10])



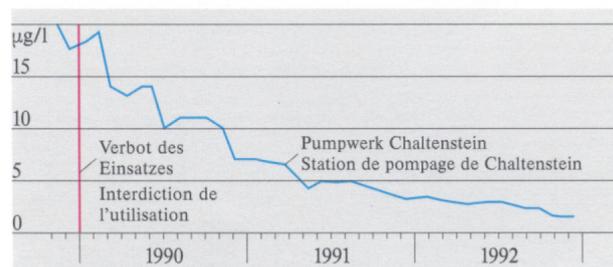
Infiltration von Atrazin und Streusalz (NaCl) in einen Grundwasserleiter
Infiltration de l'atrazine et du sel (NaCl) dans un aquifère



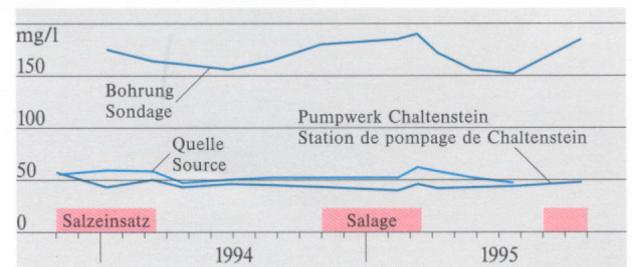
Hydrogeologisches Profil (siehe Karte)
Coupe hydrogéologique (voir carte)



Zeitreihe des Atrazingehaltes
Série chronologique des teneurs en atrazine



Zeitreihe des Chloridgehaltes
Série chronologique des teneurs en chlorures



Geologische Einheit / Formation géologique

Fluvioglaziale Ablagerungen
 Dépôts fluvio-glaciaires

Schadstoff / Polluant

Atrazin, löslich; Salz, löslich (s. Fig. 3)
 Atrazine, soluble; sel, soluble (v. fig. 3)

Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant

Atrazin: Unkrautbekämpfung an Bahngleisen; Salz: Einsatz auf Strassen im Winterdienst
 Atrazine: désherbage des voies de chemin de fer; sel: salage hivernal des routes

Schutz- und Sanierungsmassnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés

Einschränkung (ab 1988) und Verbot (ab 1990) des Atrazineinsatzes am Schienennetz; Einschränkung des Salzverbrauchs im Winterdienst
 Restriction (dès 1988) et interdiction (dès 1990) de l'atrazine dans le secteur ferroviaire; sel: restriction de l'utilisation pour le salage hivernal

Figure 5.3. : Exemple de pollution à partir de voies de communication

5.2.2.2. Hydrocarbures solubles

Les hydrocarbures monoaromatiques de la série BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène et xylène) sont fortement solubles dans l'eau. Ils proviennent des benzines. En raison de leur forte volatilité, on n'en retrouve généralement peu dans les eaux souterraines (Parriaux et al, 1999).

Pour illustrer cette grande volatilité, des sols dopés individuellement avec 2000 ppm de xylène, d'ethylbenzène ou toluène, montrent les pertes suivantes en fonction du temps

Xylène: après 30 minutes – jusqu'à 50% de perte, après 6 h dans un récipient ouvert jusqu'à 89% de perte.

Ethylbenzène: après 30 minutes – jusqu'à 65% de perte, après 6 h dans un récipient ouvert jusqu'à 98% de perte.

Toluène: après 30 minutes – jusqu'à 83% de perte, après 6 h dans un récipient ouvert jusqu'à 99% de perte.

Le cas du MTBE (Méthyl tributyl ether) est très différent puis qu'il présente une faible volatilité et une forte persistance dans le sous-sol. Le cas de cet additif oxydant de l'essence est intéressant dans l'histoire de l'environnement. Il illustre une erreur monumentale de la politique écologique des USA dont la cause est une vision cloisonnée de l'environnement. Les « Clean Air Act Amendments » ont imposé en 1992 à l'industrie pétrolière l'introduction du MTBE dans l'essence afin de favoriser la combustion et diminuer ainsi la production de monoxyde de carbone et d'ozone. Cette mesure favorable à la qualité de l'air n'avait pas pris en compte que le MTBE était une substance très soluble dans l'eau (MTBE est 30 fois plus soluble dans l'eau que le benzène) et très mobile dans les eaux souterraines et peu dégradable. La conséquence de ce bénéfice sectoriel a été une large pollution hydrogéologique autour des nombreuses stations services qui ont des citernes non étanches. Les panaches de MTBE sont beaucoup plus étendus que ceux des BTEX par exemple. Rien qu'aux USA, des milliers de captages sont contaminés par le MTBE. La Californie a interdit son emploi dans l'essence à partir de 2003. En Europe les avis sont partagés : l'Allemagne est pour l'utilisation du MTBE alors que le Danemark souhaite une interdiction du MTBE en tant qu'additif dans l'essence au sein de l'Union Européenne.

5.2.3. Polluants peu solubles dans l'eau

Il faut distinguer ici deux grandes familles de polluants, les solides peu solubles et les liquides non-miscibles.

5.2.3.1. Métaux lourds

Les métaux lourds, qui sont souvent dangereux en raison des phénomènes de bioaccumulation dans les organismes, présentent généralement de faibles solubilités dans l'eau. C'est la raison pour laquelle la majeure partie d'entre eux peuvent être classés dans les produits peu solubles. Le pH du milieu et le potentiel redox agissent beaucoup sur la mobilité de ces substances.

On peut résumer la mobilité des différents métaux (d'origine géogène ou anthropique) de la manière suivante, dans le sol et le sous-sol :

- K, V, Rb, Cr, Si, B et Ba sont lixiviés lentement en fonction de l'altération, indépendamment du pH
- Cu et Pb sont retenus dans tous les sols
- Mn, Zn, Al, Fe, sont sensibles à l'acidité du sol. A pH bas, ils sont lixiviés.

Donc, une bonne partie des métaux lourds va précipiter à la base du sol une fois arrivés au front de décarbonatation (pH plus élevé). Le sol se comporte alors comme un accumulateur à polluants métalliques. L'origine des métaux accumulés est double : atmosphérique et géogène.

Les aquifères sous le sol sont donc peu marqués par les métaux lourds du sol s'ils sont carbonatés et de porosité d'interstice.

Au contraire, les aquifères

- siliceux ou
- carbonatés mais à porosité de fissure ou karstique ou
- les aquifères dépourvus de sols (montagne)

sont soumis plus intensément à cet apport.

Les polluants radioactifs appartiennent à la classe des métaux lourds (à l'exception du tritium). De nombreux sites industriels et décharges sont contaminés avec de tels produits (par exemple radium), notamment en raison de la fabrication de cadrans de montres et de peintures phosphorescents. Les sites des usines nucléaires montrent également des anomalies, par exemple à Lucens, suite à l'accident de la centrale expérimentale dans les années soixante.

5.2.3.2. Liquides non-miscibles dans l'eau (NAPL)

Ces substances non miscibles sont courantes en chimie organique, notamment dans le domaine des hydrocarbures. On utilise souvent pour dénommer cette famille de polluants le terme anglais de NAPL : Non Aqueous Phase Liquid.

Le sous-sol pollué contient alors quatre phases (fig 5.4) :

- le squelette minéral (+ éventuellement des résidus solides de polluants)
- les gaz
- l'eau souterraine
- le polluant liquide

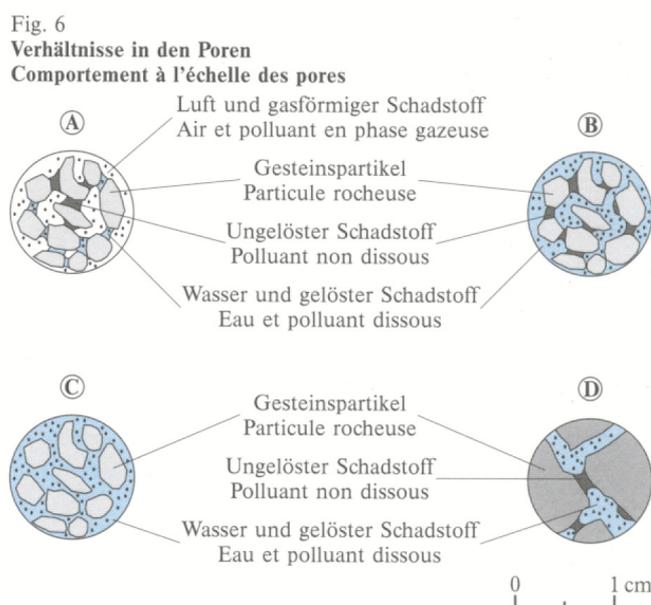


Figure 5.4. : Répartition des phases à l'échelle des grains. Les lettres A à D se réfèrent à différentes situations du sous-sol décrites aux figures 5.2, 5.5 et 5.6.

Dans le cas de polluants volatils, la phase gazeuse est également polluée. On utilise souvent du reste des analyses de gaz aspirés dans le sous-sol pour dépister des foyers de pollution profonds provenant de ce genre de polluants. C'est le cas notamment des hydrocarbure chlorés.

Sur le plan de la répartition en profondeur du polluants, il y a lieu de distinguer des substances plus légères ou plus lourdes que l'eau.

5.2.3.2.1. Polluants non-miscibles légers (LNAPL)

Appelés de l'anglais "Light Non Aqueous Phase Liquid", ces produits à densité inférieure à 1 tendent à s'accumuler à la surface de la zone saturée de l'aquifère (fig 5.5).

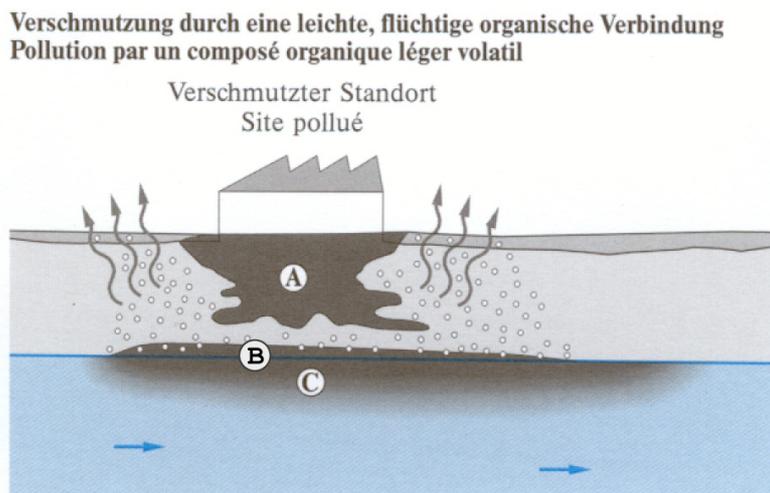


Figure 5.5. : Comportement des LNAPL en zone non saturée et en zone saturée. Points A, B et C : voir figure 5.3. Légende: voire fig 5.1.

Il correspondent aux produits pétroliers, notamment tous les carburants et les lubrifiants

5.2.3.2.2. Polluants non-miscibles lourds (DNAPL)

Ces produits portent aussi le nom de "Dense Non Aqueous Phase Liquid". Ils sont particulièrement pernicieux puisqu'ils ont tendance à pénétrer très en profondeur en raison de leur densité supérieure à celle de l'eau (fig 5.6)

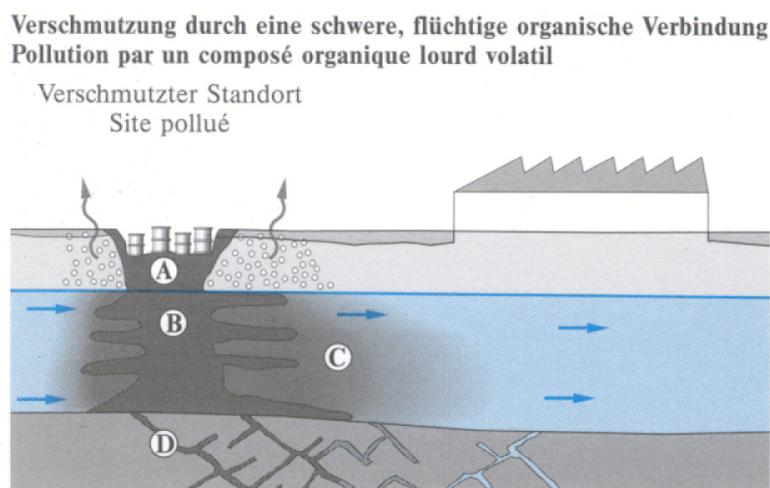
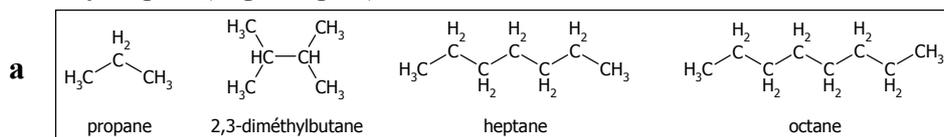


Figure 5.6. : Comportement des DNAPL en zone non-saturée, dans un aquifères granulaire et dans les fissures d'un substrat rocheux. Points A, B, C et D: voir figure 5.3. Légende: voir fig 5.1.

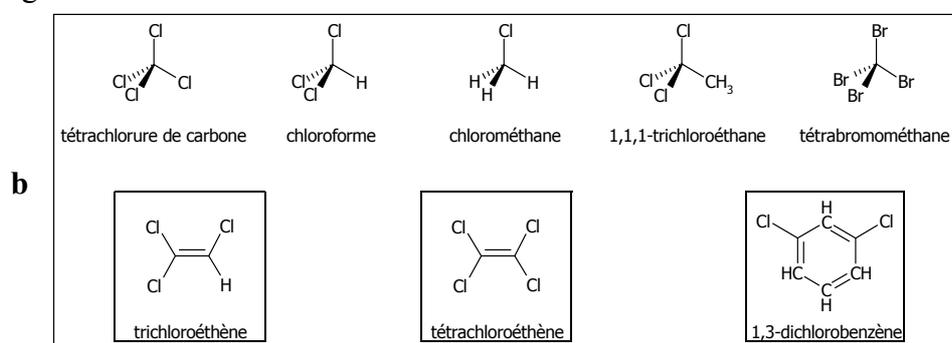
Il s'agit surtout des solvants chlorés, par exemple le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène (fig 5.7). Ces produits ont été introduits dès la fin de la seconde guerre mondiale par les usines d'armement, puis dans l'industrie civile. Ils sont utilisés comme dégraissant dans l'industrie des machines, dans les semi-conducteurs et la photographie et en tant que solvant pour le nettoyage à sec.

Les hydrocarbure aromatiques polycycliques HAP (en anglais PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) appartiennent aussi à cette famille (fig 5.7). Ils sont présents en grande quantité dans les goudrons. Ils sont aussi des marqueurs de la pollution routière (fig 5.8)

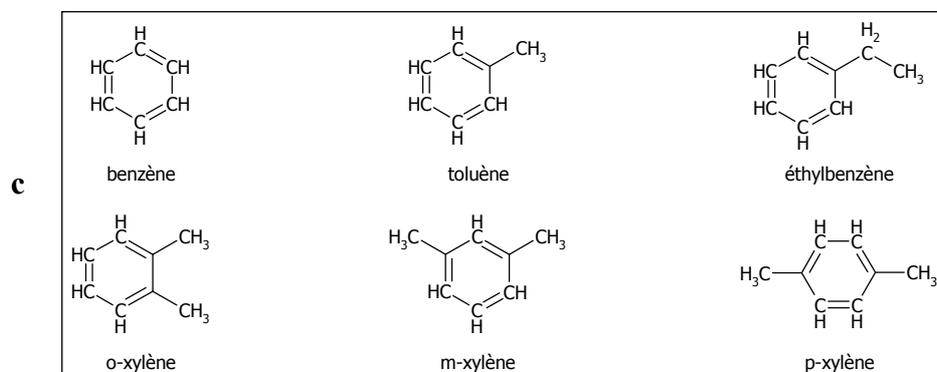
Hydrocarbures acycliques (aliphatiques)



Dérivés halogénés



BETEX : Benzène, Etylbenzène, Toluène et Xylènes (hydrocarbures monoaromatiques)



HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

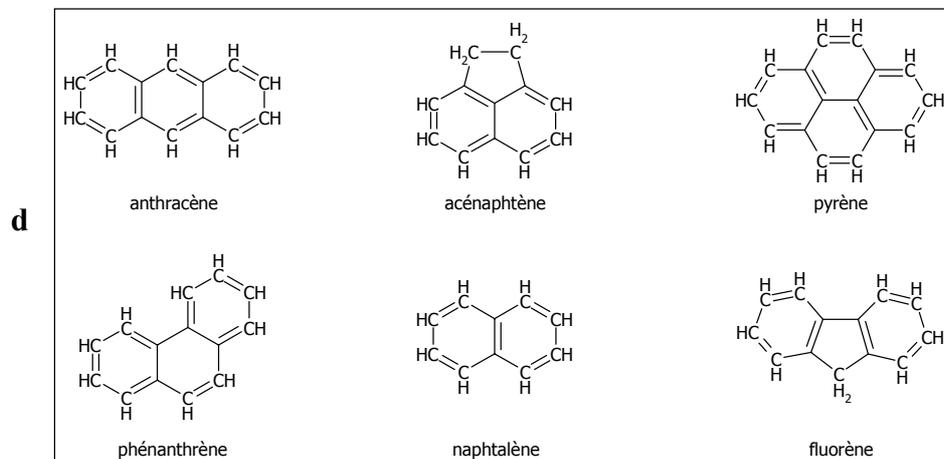


Figure 5.7. : Quelques molécules d'hydrocarbures importants pour les sites contaminés.

PAH	MOTORWAYS												CANTONAL ROADS					
	Mardiéra pipe 17.5.95		BAC de Mardiéra Sampler P1		BAC de Mardiéra Oil separator			BAC de Mardiéra Oil separator			Mont-la-Ville Oil separator		Belmont Tank					
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l		
Naphtalene	8.8	8.6	0	8.7	2.9	0	17.4	4.6	3.2	0	10.85	6.13	0.03	399.05	0	13.6		
Acenaphthene	1.4	1.2	0.8	0.9	0.1	0	9.4	1.0	0	0	0	1.71	0.03	34.16	19.24	8.22		
Fluorene	6.1	1.4	0	3.2	0	0	25.2	6.4	1.7	0	9.17	5.24	0.02	77.28	49.57	17.11		
Phenanthrene	22.7	9.9	2.1	8.5	3.1	1.4	55.1	19.8	15.0	0.01	15.32	32.93	0.1	974.26	282.23	72.55		
Anthracene	0.4	0.03	0	0.1	0.1	0	7.2	0.4	0.1	0	0.81	1.43	0.01	57.54	22.94	3.06		
Fluoranthene	7.2	0	0	0.1	0	0	32.7	11.6	2.4	0.01	8.51	63.57	0.05	1359.22	479.34	92.54		
Pyrene	5.9	0	0	6.4	0	0	19.3	5.5	9.1	0.02	5.8	49.75	0.05	2437.63	458.1	45.73		
Benzo(a)Anthracen	0.9	0	0	0.6	0	0	6.8	1.0	0.7	0	0.79	11.97	0	405.93	143.6	12.34		
Chrysene	2.9	0	0	4.0	0	0	7.1	2.8	0	0	2.57	33.12	0	716.01	195.21	28.06		
Benzo(e)Pyrene	2.3	0	0	4.5	0	0	7.4	2.9	0.3	0	1.77	26.81	0	738.37	173.83	0		
Benzo(b)fluoranthene	2.5	0	0	0	0	0	7	3.1	0.8	0.01	1.94	31.34	0.01	713.51	262.14	39.14		
Benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0.1	0	0	3.0	0.6	0	0	0.74	6.61	0	145.69	60.03	7.62		
Benzo(a)Pyrene	1.0	0	0	0.3	0	0	4.9	1.2	1.6	0	0.98	14.61	0	528.57	195.04	16.45		
Dibenzo(a,h)Anthra	0.2	0.4	0.3	0.5	0	0	0	0.0	1.5	0	0	7.71	0	85.25	0	4.6		
Benzo(g,h,i)Perylen	2.5	0	0	0	0	0	5.1	2.5	0	0	1.69	20.63	0	928.14	221.88	29.54		
Sum	64.8	21.5	3.2	37.9	6.2	1.6	207.5	63.4	36.2	0.05	60.9	314	0.3	9601	2563	391		

Figure 5.8. : Mesures de PAH sur les eaux de ruissellement issues des chaussées routières.

6. Transport des polluants dans le sous-sol

La matière polluante transportée se présente sous différentes formes :

- Solutions vraies
- Colloïdes : particules très fines en suspension ($d > 0.45$ microns)
- Liquides non miscibles
- Gaz libres

Depuis le foyer de pollution en direction des différentes sphères environnementales, le transport comprend toute une série de processus, résumés graphiquement à la figure 6.1.

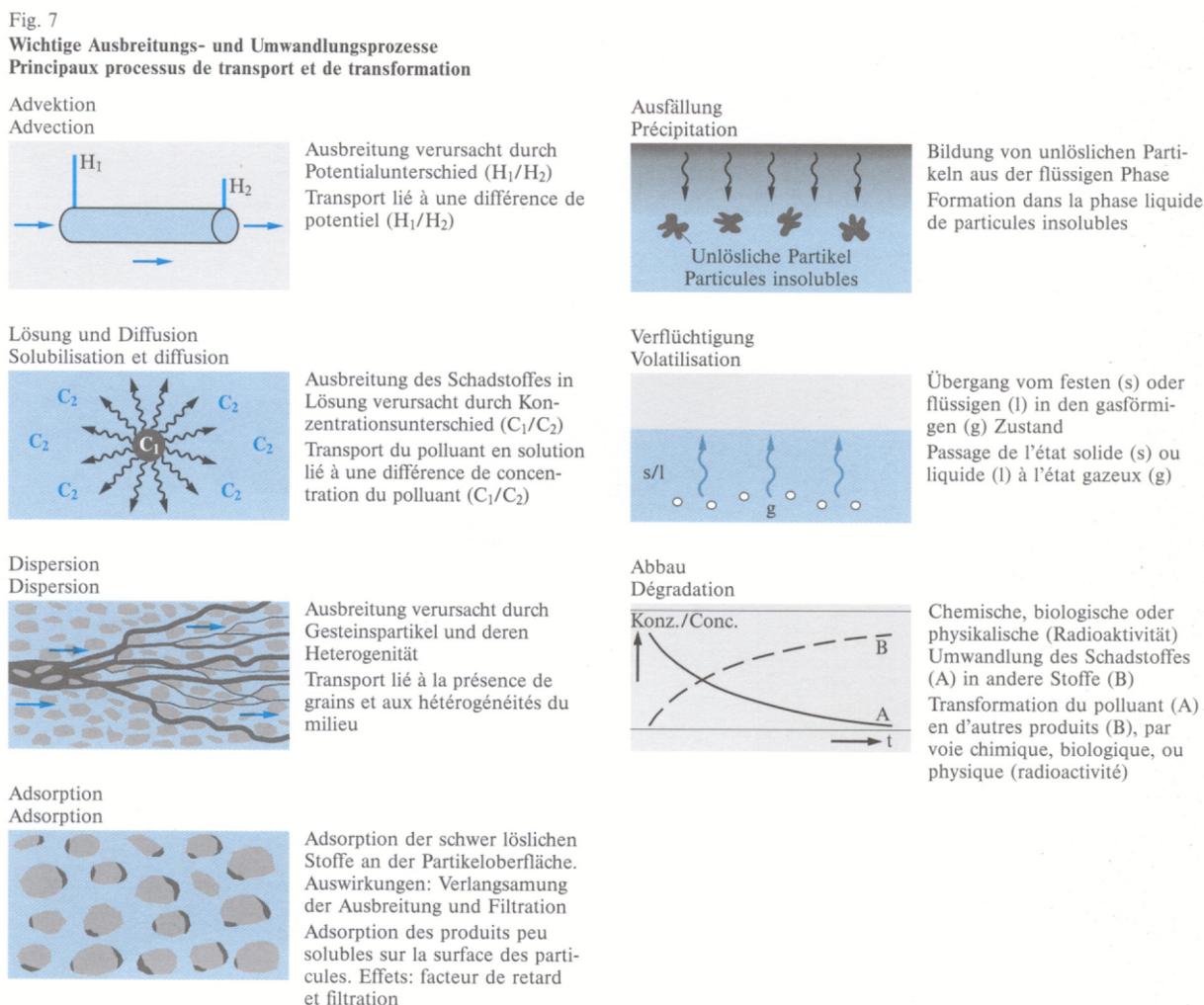


Figure 6.1. : Les principaux processus de transport des polluants dans les nappes souterraines.

Si l'on met à part la volatilisation qui implique un retour à l'atmosphère par l'intermédiaire de la zone non saturée des terrains, les autres processus concernent essentiellement le transport par l'eau souterraine dans les aquifères et notamment en milieu saturé.

Les phases les plus mobiles sont les composés en solution. C'est la priorité qui est retenue pour la suite de ce chapitre. Le transport de la matière en solution dans l'eau est complexe. Communément, on tient compte de 5 processus majeurs que l'on peut modéliser mathématiquement d'une manière assez simple :

- 3 processus qui agissent sur le déplacement de la matière dans le champ hydrogéologique
- 1 processus qui agit par une rétention de la substance
- 1 processus qui agit par une diminution de la masse de la substance en déplacement

6.1. Advection (= convection)

Transfert de substances contenues dans l'eau par le transfert de l'eau elle-même. L'advection est généralement calculée par la loi de Darcy.

$$\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{k} \cdot \rho \cdot g}{\mu} \cdot \text{grad } h \quad \text{avec}$$

\mathbf{v} = vitesse de Darcy

\mathbf{k} = tenseur de perméabilité

ρ = masse spécifique de l'eau

g = accélération terrestre

μ = viscosité dynamique

h = charge hydraulique

Les particules d'eau souterraine suivent des tubes de courant juxtaposés (pas de dispersion).

Si le traceur est conservatif, le flux de substance est le produit du flux advectif par la concentration.

Il n'est pas inutile de rappeler que la vitesse de Darcy \mathbf{v} ne correspond pas du tout à la vitesse réelle d'écoulement dans l'aquifère puisque l'on suppose que l'entier de la section perpendiculaire au flux participe à l'écoulement. La vitesse réelle \mathbf{v}_r s'obtient par la relation

$$\mathbf{v}_r = \frac{\mathbf{v}}{m_c}$$

avec m_c : porosité cinématique de l'aquifère (partie de la porosité qui participe à l'écoulement)

6.2. Dispersion cinématique

Les molécules d'eau cheminent en réalité différemment que le stipule la loi de Darcy : l'écoulement dans les pores aux géométries compliquées (porosité d'interstices, de fissure ou karstique) implique que les molécules ont des trajets de longueur variable, qu'elles parcourent à des vitesses variables (dispersion longitudinale); de plus, leurs trajectoires ont tendance à s'écarter de la ligne de courant de Darcy, à trois dimensions, créant des cônes de dispersion (dispersion transversale).

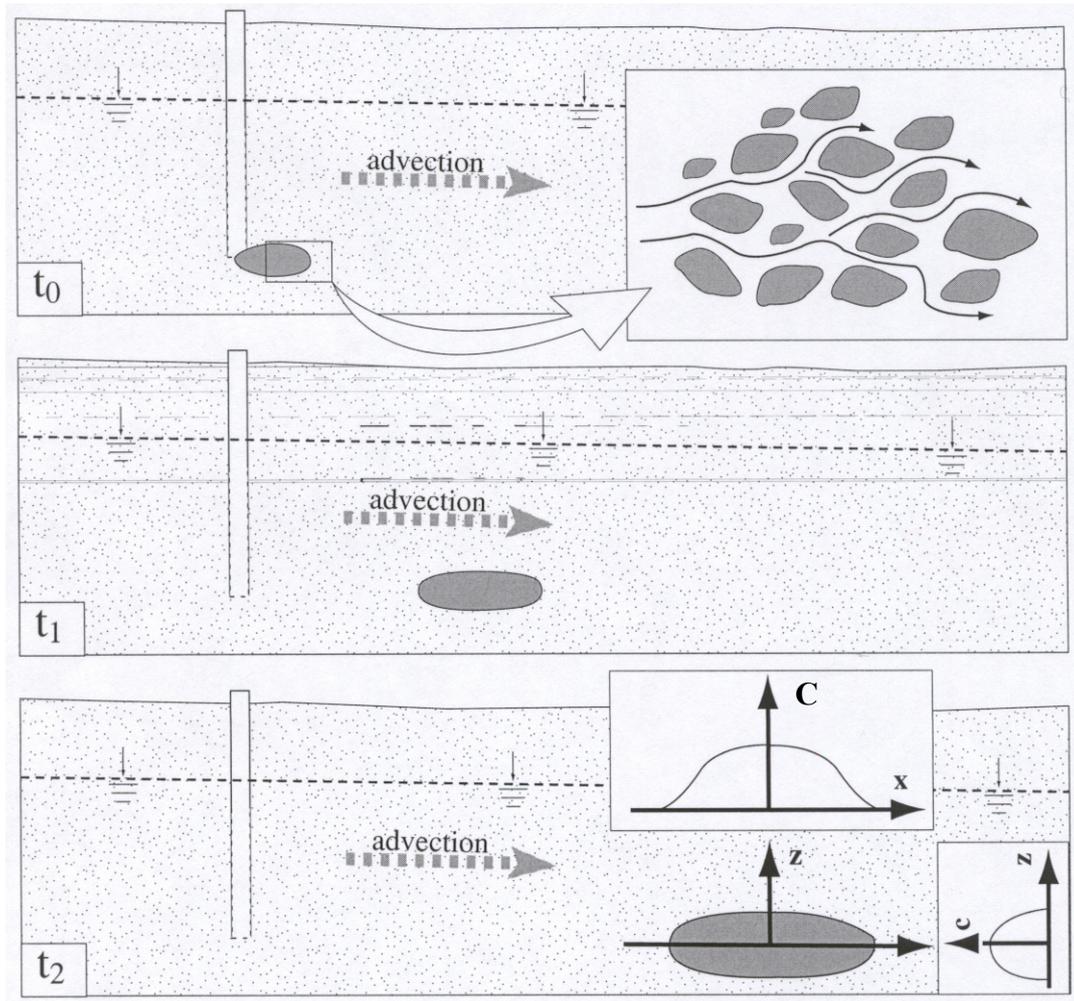


Figure 6.2. : Processus de dispersion cinématique.

Les recherches en laboratoire ont montré que l'on peut calculer la dispersion cinématique comme s'il s'agissait d'une diffusion obéissant à la loi de Fick avec un gradient de concentration C fictif. Le flux dispersif Φ_{disp} se calcule alors ainsi :

$$\Phi_{\text{disp}} = -\mathbf{D} \text{ grad } C$$

avec \mathbf{D} = tenseur de macro-dispersion.

Dans un référentiel où x correspond à la ligne de flux de Darcy, et en supposant que la dispersion latérale est isotrope, le tenseur \mathbf{D} s'écrit

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad D_L = \alpha_L \cdot \mathbf{v} \quad \text{coefficient de dispersion longitudinale et} \quad D_T = \alpha_T \cdot \mathbf{v}$$

coefficient de dispersion latérale.

α_L et α_T sont les dispersivités longitudinale et latérale. La dispersivité latérale est beaucoup plus faible que la dispersivité longitudinale. \mathbf{v} est la vitesse de Darcy.

6.3. Diffusion moléculaire

Transport de substances sans transfert de l'eau, par migration ionique, selon gradient de concentration C . Il obéit à la loi de Fick. Le flux diffusif Φ_{diff} s'obtient par la relation

$$\Phi_{diff} = -d_0 \cdot \text{grad } C$$

avec d_0 : coefficient de diffusion moléculaire (caractéristique isotrope ne dépendant que de la substance).

Magnitudes of Molecular Diffusion Coefficients (25°C)

Representative Chemical	MW (g/mole)	D_{air} (cm ² /s)	D_{water} (cm ² /s)
Methanol	32.04	0.15	1.64E-5
MEK	72.11	0.081	9.8E-6
Benzene	78.1	0.087	1.1E-5
MTBE	88.15	0.079	9.4E-6
Chloroform	119.4	0.10	1.0E-5
Napthalene	128.17	0.059	7.5E-6
Trichlorothene (TCE)	131.4	0.079	9.1E-6
Tetrachloroethene	165.8	0.072	8.2E-6
Hexachlorobenzene	284.8	0.054	5.9E-6

Tab. 6.1: Valeurs de diffusion moléculaire pour quelques composés chimiques représentatifs.

6.4. Sorption

On regroupe sous ce nom les processus qui tendent à retenir la substance au squelette minéral (interaction solide – soluté) Ils tendent à arrêter ou ralentir la progression des substances contenues dans l'eau. Ces phénomènes sont notamment :

- l'adsorption : fixation d'un soluté contre une surface solide
- l'absorption : fixation d'un soluté dans une particule poreuse
- les échanges d'ions : échanges d'ions entre le squelette et la solution (p. ex. les argiles)
- réactions chimiques avec le squelette avec ou sans précipitation.

Le mécanisme inverse, qui apporte des solutés provenant du squelette à la solution, s'appelle désorption.

On admet généralement par simplification que la quantité de soluté fixée au squelette (exprimée ici en concentration de soluté fixé sur les grains C_g) est proportionnelle à la quantité de soluté dans la phase liquide, donc à la concentration C . On l'exprime par la relation :

$$C_g = \beta \cdot C$$

où β est un coefficient de distribution qui dépend du squelette et de la substance.

Le flux de soluté sorbé dans le cas d'un écoulement transitoire, traduit par un terme source négatif S_{sor} s'exprime par

$$S_{sor} = -\beta \frac{\partial C}{\partial t}$$

En fait, dans les calculs plus fins, on introduit le coefficient de partage K_d (voir §5) qui correspond au couple solution - substrat solide.

6.5. Dégradation

Il s'agit des processus qui détruisent la substance transportée. Il s'agit soit de la désintégration nucléaire de radio-nuclides soit de la dégradation chimique ou biologique de substances instables dans le milieu souterrain (par exemple oxydation de molécules organiques comme le mazout ou de la mort de bactéries).

La désintégration nucléaire obéit d'une manière précise à une fonction exponentielle négative. Le terme source S_{deg} qui décrit le flux de matière dégradée est proportionnel à tout instant à la quantité de matière restant dans le système (ici donnée par la concentration C) est négatif. Il s'exprime par

$$S_{deg} = -\lambda \cdot C \quad \text{avec} \quad \lambda = \ln(2)/T_{1/2}$$

λ est la constante radioactive de la substance, $T_{1/2}$ la demi-vie ou période.

La dégradation chimique ou biologique suit des dynamiques beaucoup plus complexes et variées. L'expérience montre cependant que l'on peut approximer la dégradation assez bien avec une fonction identique à la désintégration radio-nucléaire. Les incertitudes sur le choix d'une constante de dégradation sont souvent très importantes.

TABLE 13.1
Half-Lives of Common Petroleum Hydrocarbons
and Organics in Soil and Groundwater

Compound	Biodegradation Half-Life ^{a,b} (days)	
	Soil	Groundwater
Acetone	24–168	48–336
Anthracene	1,200–11,040	2,400–22,080
Benzene	120–384	240–17,280
1,2-Dichlorobenzene	672–4,320	1,344–8,640
1,1-Dichloroethane	768–3,696	1,344–8,640
1,2-Dichloroethane	2,400–4,320	2,400–8,640
1,1-Dichloroethylene	672–4,320	1,344–3,168
1,2-Dichloroethylene	672–4,320	1,344–69,000
DDT	17,520– 1.4×10^5	384– 2.7×10^5
Ethylbenzene	72–240	144–5,472
Methyl ethyl ketone	24–168	48–336
Methyl <i>t</i> -butyl ether	672–4,320	1,344–8,640
Naphthalene	398–1,152	24–6,192
1,1,1,2-Tetrachloroethane	16–1,604	16–1,604
1,1,2,2-Tetrachloroethane	10.7–1,056	10.7–1,056
Tetrachloroethylene	4,320–8,640	8,640–17,280
Tetraethyl lead	168–672	336–1,344
1,2,4-Trichlorobenzene	672–4,320	1,344–8,640
1,1,2-Trichloroethane	3,263–8,760	3,263–17,520
Trichloroethylene	4,320–8,640	7,704–39,672
Toluene	96–528	168–672
Vinyl chloride	672–4,320	1,344–69,000
Xylenes	168–672	336–8,640

^a Data obtained from Howard et al. (1991).

^b Half-lives reflect unacclimated aerobic conditions.

Tab 6.2: Demi-vie de quelques hydrocarbures et composés organiques communs dans les sols et les eaux souterraines

7. Gestion légale des sites contaminés

Au niveau suisse, c'est l'Ordonnance sur les sites contaminés qui fixe la gestion légale et administrative des sites contaminés. Elle décrit la gradation des étapes d'évaluation des sites depuis les sites suspects jusqu'aux sites contaminés qui nécessitent une intervention, selon une priorité déterminée selon la gravité des cas. Une distinction importante est faite entre la pollution effective et la pollution latente dans le choix des priorités.

Ce chapitre est traité en détail par M. Prof. W. Wildi à Genève.
--

8. Méthodologie d'évaluation du risque

En général, l'évaluation du risque que fait courir un site contaminé intègre trois notions principales, qui vont servir à classer chaque site en fonction de sa gravité (fig 8.1) :

Le potentiel de pollution

Ce potentiel caractérise le polluant à la source, avant qu'il ne se dissémine dans l'environnement. Il intègre à la source la quantité de polluant, sa forme chimique plus ou moins stable et la toxicité du produit. Exemple : le sous-sol de cette ancienne raffinerie renferme 60 tonnes de benzine avec plomb prise dans les pores du ballast de fondation des réservoirs.

Le potentiel de migration

Il décrit les possibilités de dissémination dans l'environnement. Il intègre la mobilité de la substance et les caractéristiques géologiques du milieu, notamment la perméabilité des terrains. Il dépend des barrières artificielles et naturelles. Les mécanismes de transport ont été décrits au § 6. Exemple : ce site possède un haut potentiel de migration car les déchets reposent directement sur des graviers alluviaux à forte perméabilité.

Les biens à protéger

Les biens fondamentaux à considérer sont les eaux (souterraines et de surface), le sol (au sens agronomique) et l'air. Les ressources menacées par le site contaminé varient en valeur. Par exemple, pour les eaux souterraines, les captages d'eau potable à débit élevé représentent les valeurs maximales.

Plusieurs cas peuvent se présenter selon que les composantes des différents axes sont forts ou faibles (fig 8.1). Les cas les plus dangereux seront ceux qui présentent des résultats critiques dans les trois notions. Ce sont eux qui feront l'objet d'une plus haute priorité d'intervention.

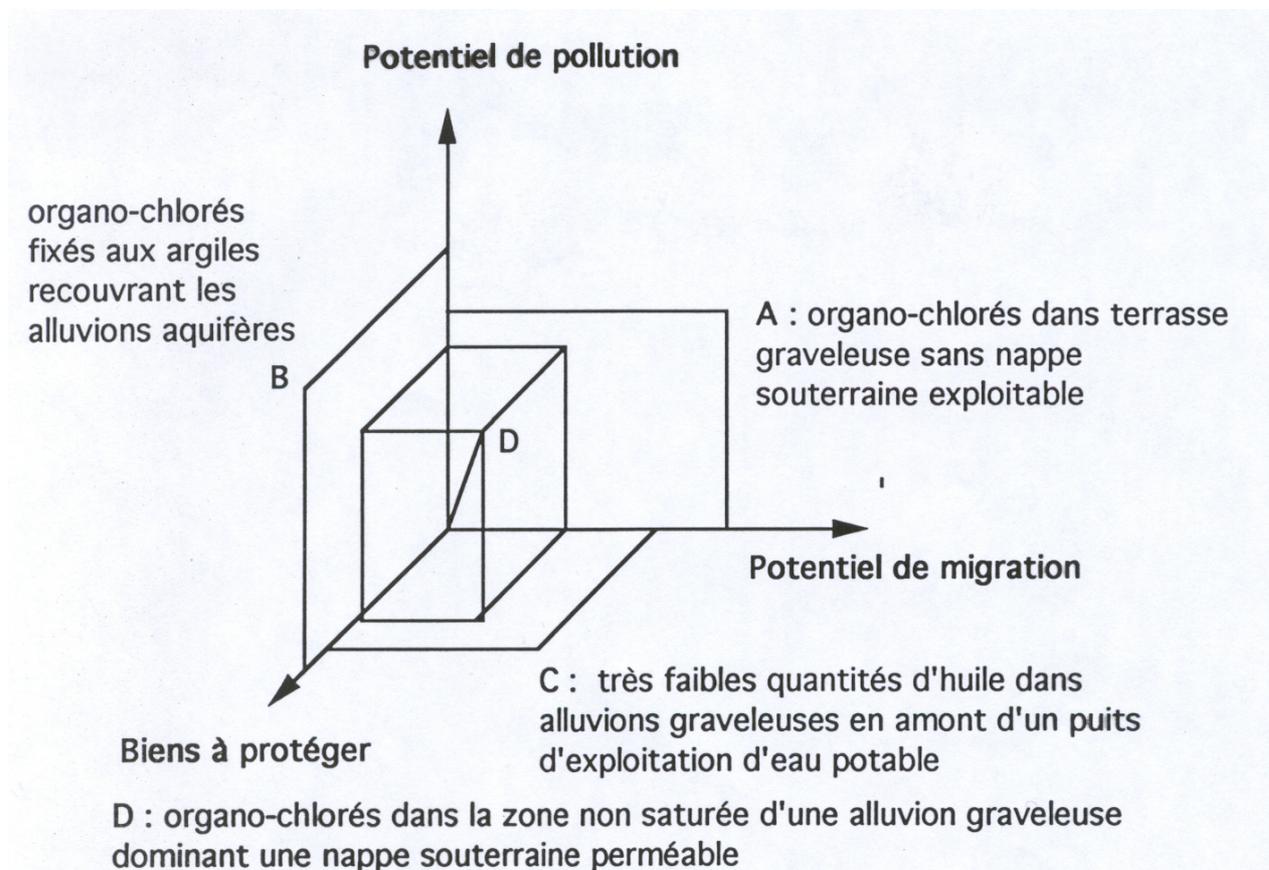


Figure 8.1. : Représentation des trois critères d'évaluation du risque sous la forme d'un cube. Chaque critère est donné par un axe.

Ce chapitre du cours est développé en détail par M. Prof. W. Wildi à Genève.

9. Méthodes de reconnaissance

Quelques définitions supplémentaires sont également utiles avant de traiter des reconnaissances.

Site suspect

Terrain suspecté avoir reçu des substances polluantes pouvant porter préjudice à l'environnement. Exemple : toutes les anciennes décharges communales ou d'industries, les sites industriels suspectés d'avoir manié des substances polluantes sans précautions particulières, les anciennes exploitations de matériaux, les sites d'accidents.

Site pollué

Emplacement d'une étendue limitée pollué par des déchets. Ce sont les sites suspects dans lesquels on a vérifié la présence d'un danger latent ou des émissions actuelles.

Site contaminé

Site pollué nécessitant un assainissement, au sens de l'OSites. L'assainissement est nécessaire si le site engendre des atteintes nuisibles ou incommodantes ou s'il existe un danger concret que de telles atteintes apparaissent.

Potentiel de pollution

Risque que constitue une masse de produits polluants dans un site contaminé, basé sur la forme physico-chimique des produits, leur solubilité, leur quantité et leur toxicité. Exemple : le sous-sol de cette ancienne raffinerie renferme 60 tonnes de benzine avec plomb prise dans les pores du ballast de fondation des réservoirs.

Potentiel de migration

Risque de dissémination des polluants par les divers mécanismes de transport dans l'environnement. Il dépend des barrières artificielles et naturelles. Exemple : ce site possède un haut potentiel de migration car les déchets reposent directement sur des graviers alluviaux à forte perméabilité.

Biens à protéger

Ressources utiles pour l'homme et la nature qui doivent être mises à l'abri des pollutions. On en distingue quatre : l'air, le sol, les eaux de surface et les eaux souterraines.

Emissions

Flux de substances polluantes depuis le site contaminé en direction de l'environnement. Par exemple : le site largue en moyenne 10 l/mn de lixiviats à une concentration de 50 mg/l de brome.

Immissions

Détérioration de la qualité de l'environnement dû aux émissions. Par exemple : le site entraîne une augmentation de la concentration en brome de la nappe souterraine qui passe de 5 ppb à 25 ppb

La procédure administrative pour traiter des sites suspects d'être pollués, puis des sites réellement contaminés est très progressive. Ceci s'impose par le nombre de cas à traiter en parallèle au début des investigations, avant de converger vers les sites réellement dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement. Cette conception a des implications directes sur les moyens de reconnaissances. Les premières études devront rester très peu coûteuses. Ce n'est qu'au fur et à mesure que les

présomptions de danger seront accumulées que les méthodes deviendront plus sophistiquées. En cela, la prospection de sites contaminés est similaire à toute prospection géologique (minerais, pétrole, eau etc.).

Cette approche classique possède toutefois deux particularités politiques :

- la notion de site contaminé est chargée d'un contenu émotionnel important sur les populations de la région et même au-delà
- les enjeux que font peser la déclaration de site contaminé sur une parcelle et sur sa valorisation pratique et son potentiel économique sont importants.

Ceci implique que les reconnaissances doivent être entourées du plus grand sérieux afin que la crédibilité des études soit assurée. La progressivité des reconnaissances implique une succession d'étapes qui correspondent généralement à ce qui suit.

9.1. Reconnaissance préliminaire

Cette phase initiale comprend:

- une enquête historique sur l'utilisation du site qui fixe la catégorie de polluants susceptibles d'être découverts
- un levé géologique et hydrogéologique de surface
- quelques sondages de reconnaissance avec des moyens simples (pelle mécanique, tarière)
- éventuellement quelques analyses si présence de terrains suspects.

Les résultats de cette étape préliminaire permet de dire si le site suspect est effectivement pollué ou s'il peut être simplement archivé.

9.2. Reconnaissance principale

Il s'agit là de recueillir des faits qui permettent de faire une évaluation précise du risque. Les trois critères d'évaluation (potentiels de pollution et de dissémination, biens à protéger) doivent être déterminés. Cela implique au niveau des reconnaissances que le site doit être l'objet de mesures directes des caractéristiques chimiques et hydrogéologiques (tableau 9.1).

Caractéristique à connaître	Méthode ou technique
Extension en surface et en profondeur du site	Géophysique de surface, sondages
Masse et spéciation du polluant	Fouilles, sondages, lixiviations, prélèv. gas
Présence de barrières artificielles	Sondages, fouilles
Nature de barrières naturelles	Géophysique, sondages, essais de traçage
Flux d'émission	Fouille dans la zone non saturée
Immission, forme du panache	Analyse des exutoires, prélèv. piézomètres
Direction d'écoulement	Piézomètres
Perméabilité, coef. d'emmagasinement	Essais de pompage, essais de traçage
Vitesse de migration	Piézomètres, analyses, modèles de transport

Tableau 9.1 : Les caractéristiques que l'on doit déterminer dans une reconnaissance de détail et les méthodes qui permettent de les acquérir.

Le traitement des différentes méthodes ou techniques dépasse l'objet de ce cours. Il est nécessaire de faire appel aux cours spécialisés sur la géophysique appliquée, l'hydrogéologie, les techniques de sondage et la piézométrie, les essais de pompage et les essais de traçage.

9.3. L'analyse des polluants

Le laboratoire d'analyse traitant des sites contaminés doit être capable d'identifier et de doser deux grandes classes de polluants : les substances minérales (essentiellement les métaux lourds) et les composés organiques. Ces substances sont soit sous forme liquide, solide ou gazeuse.

L'analyse organique des gaz se fait directement par Chromatographie Gazeuse (GC), celle des échantillons liquides ou solides est réalisée après extraction liquide-liquide ou liquide-solide par GC ou par Chromatographie Liquide (LC).

L'analyse minérale se fait directement sur les échantillons aqueux et limpides après acidification. Celle sur les solides nécessite généralement des procédures de mise en solution plus ou moins agressives, appelées aussi essai de lixiviation. Dans les sites contaminés, on a souvent à faire à des boues, qui ne permettent pas une analyse directe. On doit alors procéder à une séparation liquide – solide, soit par filtration, soit par centrifugation. La fraction solide dans les boues allant de particules millimétriques jusqu'à des colloïdes de taille inférieure au micron, la taille du filtre va jouer un rôle excessivement important sur le résultat de l'analyse. On fixe généralement la taille de 0.45 microns pour la séparation solide – liquide.

9.3.1. L'analyse des métaux lourds en solution par spectrométrie de masse à haute résolution

La spectrométrie de masse à haute résolution utilisant un plasma à couplage inductif (HR-ICP-MS, **H**igh **R**esolution **I**nductive **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry) est reconnue aujourd'hui comme étant la technique la plus performante pour l'analyse des éléments sous forme de traces (fig 9.1 et fig 9.2)

L'échantillon à analyser (composé d'éléments métalliques sous forme de sels en solution aqueuse) est injecté dans un plasma d'argon qui produit l'ionisation des éléments chimiques qui le compose. Le plasma est un état de la matière constitué de particules chargées - électrons et ions positifs - en proportions telles que le milieu est globalement neutre. Le plasma se confond donc avec un gaz entièrement ionisé. Il constitue un quatrième état de la matière, faisant suite dans l'échelle des températures aux trois états classiques: solide, liquide, gazeux.

Sous ces conditions, les formes chimiques prédominantes dans le plasma sont des ions élémentaires. Le faisceau d'ions formé dans le plasma est introduit dans le spectromètre de masse à travers l'interface d'échantillonnage où il est accéléré par un champ électrique pour arriver dans l'analyseur. Les ions sont ensuite filtrés par un secteur magnétique en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et sont détectés par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday.

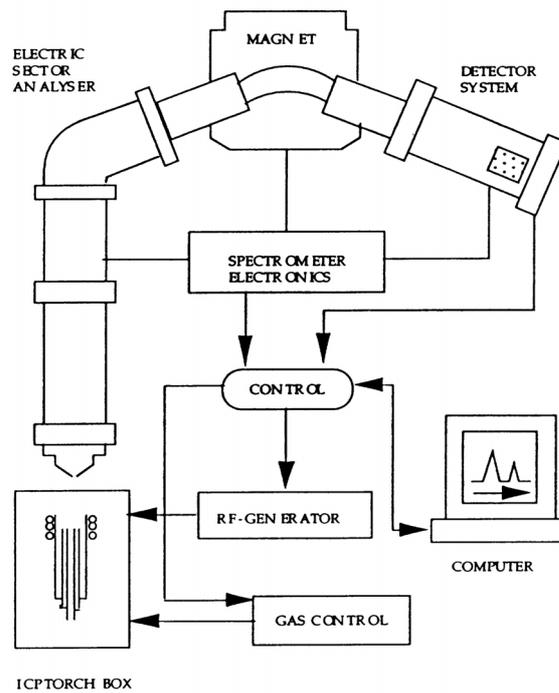


Figure 9.1 : Schéma d'un HR5,8-ICP-MS

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104														
* 58 Ce																	
* 59 Pr																	
* 60 Nd																	
* 61 Pm																	
* 62 Sm																	
* 63 Eu																	
* 64 Gd																	
* 65 Tb																	
* 66 Dy																	
* 67 Ho																	
* 68 Er																	
* 69 Tm																	
* 70 Yb																	
* 71 Lu																	
* 90 Th																	
* 91 Pa																	
* 92 U																	
* 93 Np																	
* 94 Pu																	
* 95 Am																	
* 96 Cm																	
* 97 Bk																	
* 98 Cf																	
* 99 Es																	
* 100 Fm																	
* 101 Md																	
* 102 No																	
* 103 Lw																	

Figure 9.2. : Tableau périodique. Les éléments hachurés sont ceux analysés

9.3.2. L'analyse des composés organiques

Il existe une telle variété de substances organiques que l'analyse des différents produits est excessivement complexe. Elle dépasse l'objet de ce cours. Pour des raisons pratiques, on procède déjà à des analyses de familles de substances, par exemples les hydrocarbures totaux. Ces techniques exploratoires permettent d'avoir une bonne image des la pollution, sans pour autant permettre l'identification de chaque produit ni sa concentration. Les analyses détaillées de produits organiques isolés sont souvent coûteuses en raison de la longue et complexe préparation de l'échantillon.

9.3.2.1. L'analyse par GC-MS

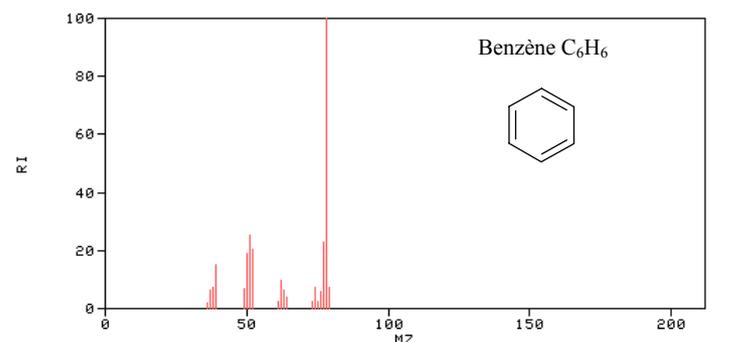
La chromatographie gazeuse couplée la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique parfaitement adaptée à l'analyse de la présence et de la quantification de traces de substances organiques dans les eaux. La chromatographie gazeuse est avant tout une technique de séparation. Le principe général est basé sur le fait qu'un composé fait d'un mélange homogène de molécules tend à se fractionner selon les affinités respectives des différentes molécules à la phase solide d'une part et à la phase gazeuse d'autre part. On parle d'une répartition en deux phases, l'une mobile et l'autre stationnaire. La séparation entre les substances est due aux différences de leur coefficient de partage entre les deux phases. L'analyse des composés liquides ou solides impose de pouvoir les porter à l'état de vapeur par chauffage. En chromatographie gazeuse la phase mobile est un gaz porteur inerte, et la phase stationnaire film liquide de haut poids moléculaire qui est déposé à la surface de fines particules (colonne remplie) ou sur la paroi d'un tube capillaire (colonne capillaire). Ce tube se présente comme un tube de faible section entouré sur lui-même, de 1 à plus de 100 m de longueur. La colonne est placée dans une enceinte à température réglable. Généralement on utilise comme gaz porteur He, H₂, N₂. Les débits, contrôlés avec précision, permettent une grande reproductibilité des temps de rétention.

La partie MS

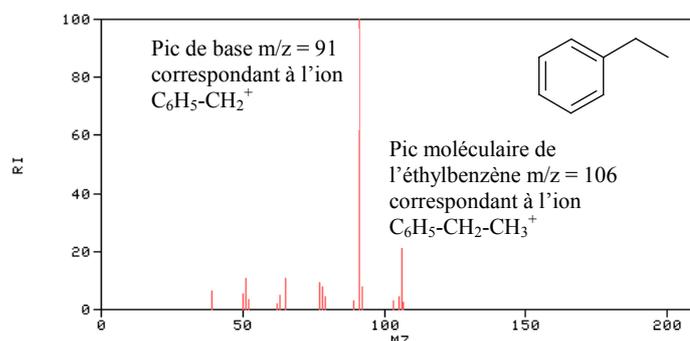
Après séparation dans la colonne GC les composés organiques sont dirigés dans la source d'ionisation du spectromètre où ils sont ionisés par impact électronique. Les ions ainsi formés sont analysés (séparés) selon leur rapport masse/charge par un filtre quadripolaire et détectés ensuite par un multiplicateur d'électrons.

La combinaison GC-MS

Les deux techniques, chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse sont compatibles du fait qu'elles analysent toutes deux des composés en phase gazeuse. La figure 9.3. donne deux exemples de spectres de masse obtenus par GC-MS.



Spectre de masse caractéristique du benzène avec pour pic moléculaire m/z = 78



Spectre de masse caractéristique de l'éthylbenzène avec pour pic moléculaire m/z = 106.

Figure 9.3. : Exemples de spectres de masse de polluants organiques par GC-MS de type BETEX (voir fig. 5.7)

Les méthodes de préparation de l'échantillon

Les composés organiques que l'on veut analyser sont présents dans les eaux à l'état de traces. Cela nécessite une préconcentration avant l'analyse chromatographique. Il existe différents types d'extraction et de concentration.

L'extraction liquide-liquide

Les substances contenues dans la solution aqueuse à analyser sont extraites à l'aide d'une ampoule à décanter par du chlorure de méthylène CH_2Cl_2 (*Fluka* for HPLC). La phase organique est alors séchée sur du sulfate de sodium Na_2SO_4 puis filtrée. La phase aqueuse peut être jetée. Le volume de la phase organique est réduit à 1 ml par flux d'air comprimé puis introduit dans une capsule pour GC-MS.

Le «Purge and Trap»

Cette méthode convient très bien aux composés organiques très volatiles présents en phase aqueuse. Avec ce système, on peut directement analyser l'échantillon d'eau sans avoir besoin de le préparer auparavant par une quelconque opération. En mode *Purge*, le gaz porteur (hélium) circule à travers l'échantillon d'eau (~ 5 ml) et ramasse les composés volatils, il les apporte jusqu'à la trappe, où ils sont adsorbés. La désorption se fait ensuite par chauffage. Les éléments à analyser sont alors envoyés au GC.

L'extraction en phase solide

Ce mode d'extraction permet de diminuer la quantité utilisée de solvants organiques, le plus souvent chlorés. Cette méthode utilise de petite cartouche d'adsorbant. Après conditionnement de l'adsorbant, l'échantillon d'eau est aspiré à travers cet adsorbant. Après aspiration, les composés organiques retenus sont élués par un solvant organique et reconcentrés par évaporation. On peut alors les analyser par GC.

La micro-extraction en phase solide

Avec la méthode SPME (*Solid Phase Microextraction*), il est possible d'adsorber des substances organiques par immersion d'une fibre carbonée dans la phase aqueuse à analyser. Les substances recherchées sont adsorbées sur une fibre en silice fondue imprégnée d'une phase de polymère (fig 9.4). Le PDMS (polydiméthylsiloxane) est employé principalement pour les analytes peu polaires, alors que le polyacrylate trouve son emploi dans les composés polaire.

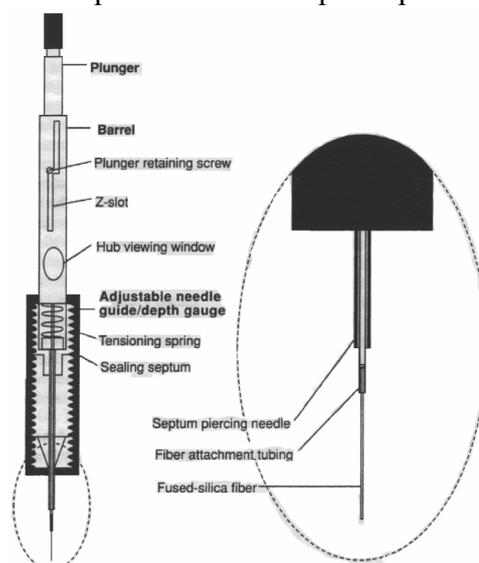


Figure 9.4. : Dispositif manuel d'injection SPME

La méthode SPME peut parfaitement s'appliquer à la détermination de polluants organiques dans l'eau. L'avantage de la méthode SPME est la complète élimination des solvants organiques lors de l'extraction

9.3.2.2. L'analyse par chromatographie liquide (LC)

La chromatographie liquide à haute pression est une technique basée sur les mêmes principes que ceux de la chromatographie classique sur colonne sans en présenter les inconvénients que sont la lenteur des séparations, l'absence de détecteurs et la quantité considérable d'échantillon nécessaire. Elle peut donc mettre en oeuvre, selon la nature de la phase stationnaire, aussi bien des phénomènes de partage, qui sont les plus courants, que des phénomènes d'adsorption, d'échanges d'ions ou d'exclusion.

La technique se distingue de la chromatographie classique par l'emploi de détecteurs dont le signal est enregistré puis exploité par un ordinateur relié au système. Il permet d'obtenir soit des spectres (pics de différentes longueurs d'onde à un temps donné) ou des chromatogrammes (évolution des pics à une longueur d'onde donnée en fonction du temps).

La CL présente un champ d'application très vaste (molécules sensibles à la chaleur ou de hautes masses moléculaires) en raison d'un choix important de phases stationnaires et de l'évolution des détecteurs.

L'échantillon doit être totalement **soluble** dans la phase mobile appelée **solvant d'éluion** (solvant ou mélange de solvants). Celui-ci doit être poussé à **haute pression** afin d'assurer un débit constant dans la colonne et y éviter toute perte de charges (fig 9.5.).

La LC fait intervenir des mécanismes d'échange soluté / phase mobile / phase stationnaire, basés sur les coefficients de **partage** ou d'**adsorption** selon la nature des phases en présence.

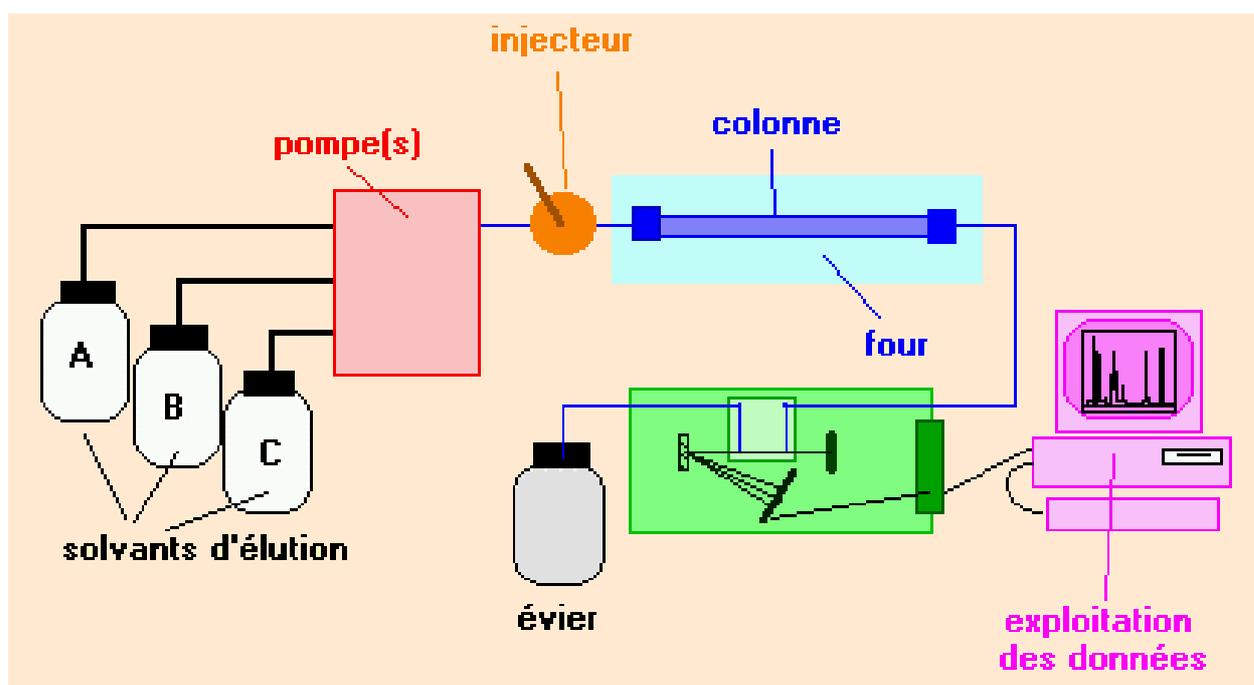


Figure 9.5. : Système classique de CLHP avec un détecteur à barrettes de diode

Exemple de chromatogramme LC

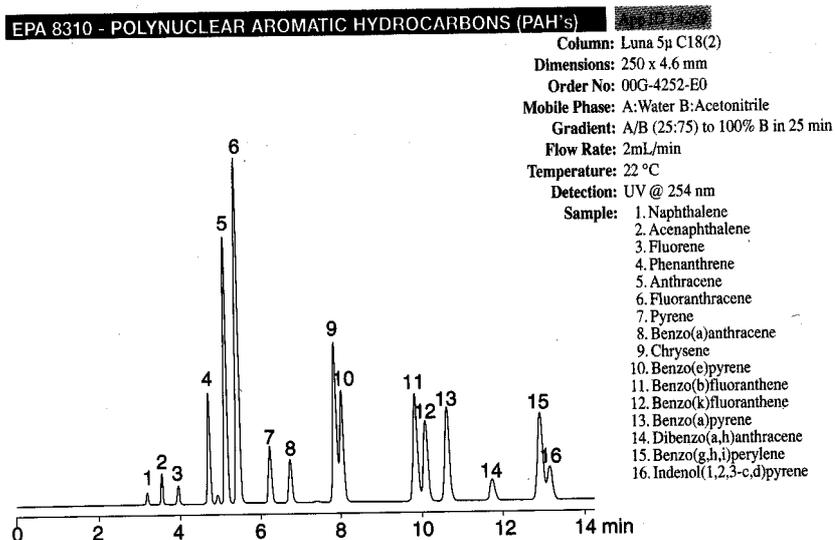


Figure 9.6. : Chromatogramme d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Doc. EPA.

9.4. Essais de lixiviation sur échantillons solides

Sur le **plan chimique**, l'extraction des contaminants dans une carotte de sondage peut être faite de manière très différente, selon que l'on veut déterminer la masse totale des polluants présents, ou lorsque l'on ne s'intéresse qu'à la partie mobile.

Lixiviations «agressives»

Dans le premier cas, on procède à une extraction avec des acides forts qui vont mettre en solution toute la partie du terrain qui n'est pas sous forme de silicates. On obtient ainsi le potentiel de pollution total, indépendamment de la spéciation des éléments, détruite par l'attaque acide. Le lixiviat contiendra aussi les métaux géogènes des minéraux naturels. D'où l'intérêt de déterminer le référentiel minéralogique non pollué. Cette procédure manque les produits organiques qui ne contiennent pas de métaux.

Lixiviations «douces»

Lorsque l'on veut se rapprocher des conditions de lixiviation naturelle, on procède à une lixiviation avec de l'eau désionisée, voire couplée avec une légère attache à l'acide carbonique pour simuler l'acidité des sols (pH>5). Cette méthode présente l'avantage de faire sortir les substances qui peuvent réellement diffuser dans l'environnement et de ne pas détruire les espèces chimiques.

Sur le **plan physique**, la lixiviation comporte également deux techniques de mise en contact de l'échantillon avec le lixiviant :

Essais batch

Le substrat solide est broyé puis mis à barboter dans le lixiviant en excès. Après équilibre, le tout est filtré. Le lixiviat est analysé.

Essai sur colonnes

Le terrain est placé dans une colonne avec le minimum de remaniement. Le lixiviant est injecté sous pression à la base de la colonne, parcourt le substrat et est recueilli à sa sortie.

La comparaison de ces différentes manières de faire a été faite, en prenant les procédures de deux réglementations environnementales suisses : l'OSites (Ordonnance sur les sites contaminés) et l'OTD (Ordonnance sur le traitement des déchets).

Procédure OSites: après un échantillonnage aléatoire (selon norme suisse SN 670 800c) et un séchage à 40°C, le sol est introduit dans la colonne par couches successives d'environ 2 cm; chaque couche est damée et compactée dans les mêmes conditions. La lixiviation se fait au moyen d'eau désionisée et désoxygénée par un flux constant d'azote; elle est réalisée par un débit continu de bas en haut au moyen d'une pompe péristaltique, de débit de 3.5 ml/min. La quantité massique d'eau nécessaire à la lixiviation représente 6 fois la charge massique du sol. Trois lixiviats sont récoltés; ils correspondent à des rapports liquide/solide L/S de 0.25, 3 et 6.

Le montage de deux colonnes avec deux types de sol différents est présenté à la figure 9.7.



Figure 9.7. : schéma du montage pour la lixiviation sur colonne (OSites). Deux tests sont menés en parallèle.

Procédure OTD: cette lixiviation se fait en mode Batch, c'est à dire que le sol (après séchage à 105°C) et l'eau de lixiviation sont mélangés au début du test. La lixiviation se fait au moyen d'eau désionisée et saturée en CO₂ par un flux constant (pH de l'eau: 4.5); la quantité massique d'eau nécessaire à la lixiviation représente 10 fois la quantité de sol. La lixiviation de l'échantillon est réalisée en deux phases consécutives de 24 heures chacune, ce qui fait une durée totale de lixiviation de 48 heures. Entre ces deux phases, le lixiviat sera changé. Le montage effectué est représenté à la figure 9.8.



Figure 9.8. : schéma du test OTD

Les résultats de l'analyse HR-ICP-MS pour un essai sur colonne et les trois lixiviats différents sont donnés sur le graphique de la figure 9.9.

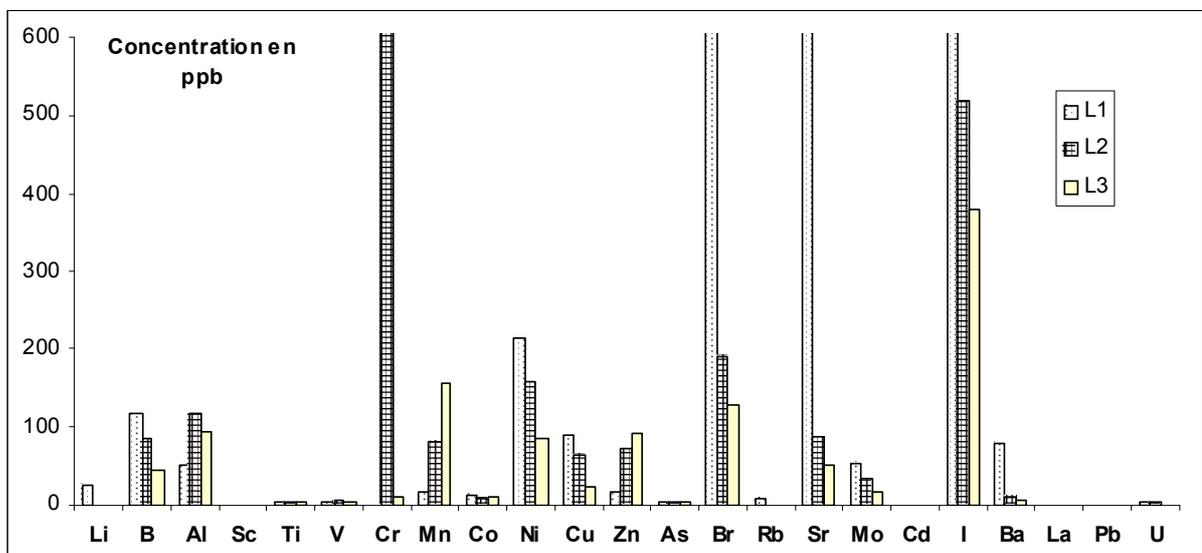


Figure 9.9. : Graphes représentant les concentrations de divers éléments dans les lixiviats obtenus sur une colonne. Les résultats de L1, L2 et L3 correspondent respectivement au lixiviat 1, 2 et 3 pour les rapports Liquide/Solide L/S de 0.25, 3 et 6. L/S est le rapport entre le volume de lixiviat qui a transité dans la colonne rapporté au poids à sec de l'échantillon. L1 donne les substances les plus mobiles, L2 moins mobiles et L3 les plus difficiles à lixivier. Si on utilise 1 kg de sol pour l'essai : L1 correspond au volume récolté pour $0,25/1=0,25l$, L2 correspond à la fraction du volume qui a transité dans la colonne pour $3/1-L1=2,75l$, L3 correspond à la fraction du volume qui a transité dans la colonne pour $6/1-L1-L2=3l$.

Bilan sur les essais de lixiviation

Bien que les conditions régnant sur un site ne puissent être reproduites exactement lors d'essais en laboratoire, l'expérience montre que les essais de lixiviation représentent une bonne façon de simuler les émissions susceptibles de provenir d'un site pollué dans la nature. On peut admettre dans la plupart des cas que les résultats ainsi obtenus s'approchent des conditions réelles. Un procédé standard a pour autres grands avantages de rendre possible la comparaison entre les appréciations pratiquées sur différents sites et garantir une sécurité juridique élevée aux victimes de pollution. Cependant, l'ordonnance Osites montre une limitation quant au type de sol analysable. Les sols trop argileux, ayant un coefficient de perméabilité inférieur à 10^{-8} m/s, ne peuvent être analysés par cette méthode de lixiviation sur colonne.

10. Mesures préventives

Bien que la majorité des sites contaminés soient issus du passé, il s'en forme encore aujourd'hui. Minimiser ces nouveaux cas implique une politique active de prévention.

10.1. Mesures au niveau de l'aménagement du territoire

Dès les années septante en Suisse, le territoire a été divisé en grands secteurs de protection des eaux. Ceux-ci comprennent (fig 10.1) :

Les secteurs S : surfaces entourant les captages. Ils sont divisés à leur tour en zones de protection S1 (ZP du captage), S2 (ZP rapprochée) et S3 (ZP éloignée). Pour de futurs captages, on réserve une zone de protection provisoire appelée Périmètre.

Les secteurs A_u (u = Untergrund = sous-sol): parties du territoire recouvrant les principaux gisements d'eau de boisson pour le présent et pour le futur.

Les secteurs A_o (o = oberflächen Gewässer = eaux de surface): parties limitrophes des cours d'eau et des lacs.

Les secteurs B : le reste du territoire.

Les aires d'alimentation Z_u : ce sont les zones de protection des captages vis-à-vis des polluants persistants. Elles ont été introduites récemment.

Prävention Prévention

Fig. 8
 Passive Massnahmen: planerischer Schutz
 Mesures passives: mesures d'organisation du territoire

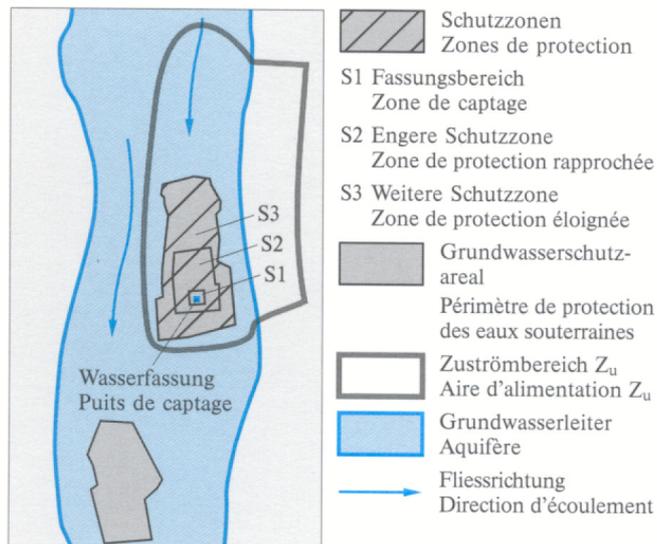


Figure 10.1. : Le zonage destiné à la protection des eaux est un outil de base pour la prévention de nouveaux sites contaminés. Il comprend plusieurs degrés de protection.

Cette partition du territoire basée sur la protection des eaux est très utile pour gérer les activités comportant des risques pour les eaux. Ceci permet notamment de ne pas autoriser l'implantation dans les zones sensibles de structures pouvant engendrer de nouveaux sites contaminés. Il est aussi possible ainsi que hiérarchiser les mesures techniques de sécurité en fonction de la vulnérabilité de la zone.

10.2. Mesures techniques de prévention

L'aménagement du territoire ne suffit pas pour réduire suffisamment les risques de nouveaux site contaminés. Dans tous les domaines socio-économiques, d'énormes progrès ont été faits dans les

systèmes de détection de défauts et de sécurisation (fig 10.2). Avec la miniaturisation des capteurs et l'informatisation, ces systèmes ont gagné en efficacité avec des coûts souvent en diminution.

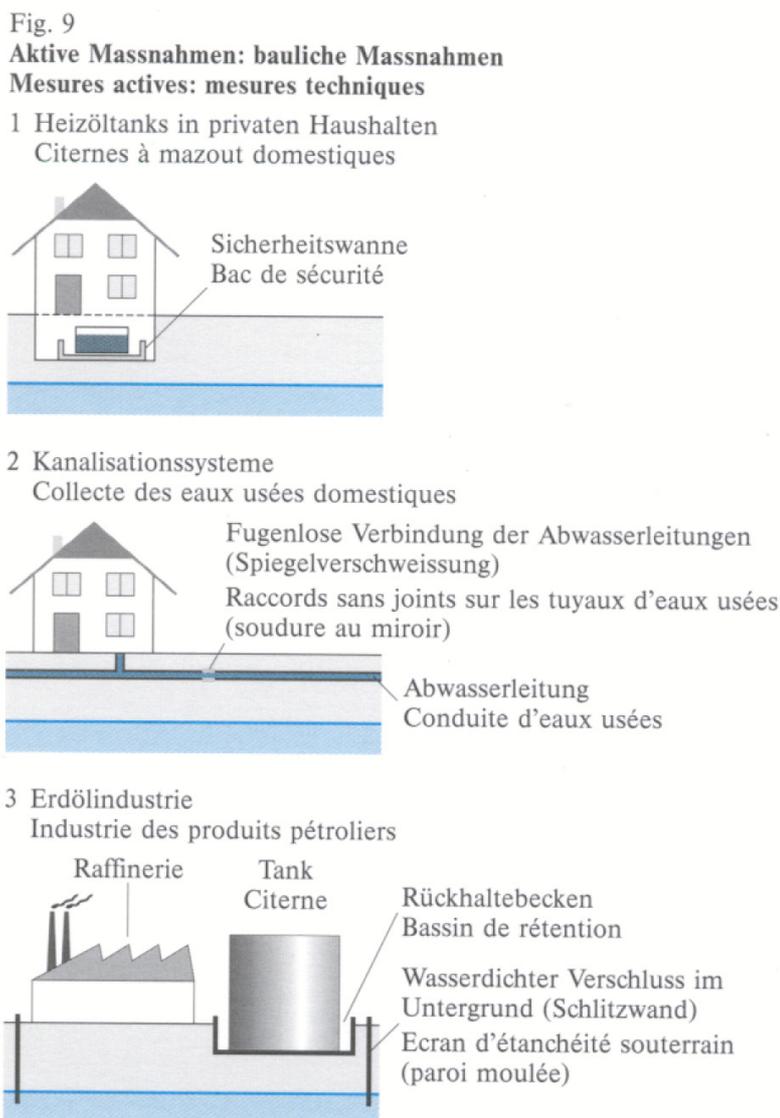


Figure 10.2. : Mesures techniques préventives pour réduire le risque de nouveaux sites contaminés. 1: citernes à mazout. 2 : eaux usées. 3. industries traitant de fluides polluants

11. Mesures d'assainissement

Selon l'évaluation du risque d'un site contaminé, il peut être décidé de le décontaminer ou de le confiner.

11.1. Décontamination

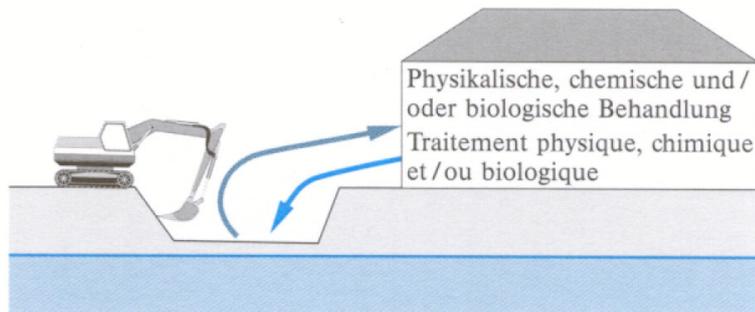
Lorsqu'un site pollué largue effectivement des polluants de manière importante dans l'environnement, il y a lieu de l'assainir en le décontaminant. Ceci implique soit (fig 11.1) :

- l'extraction du terrain contaminé, son traitement et sa remise en place
- l'extraction des polluants in-situ
- le traitement du polluant in-situ (immobilisation ou dégradation)

Sanierung Assainissement

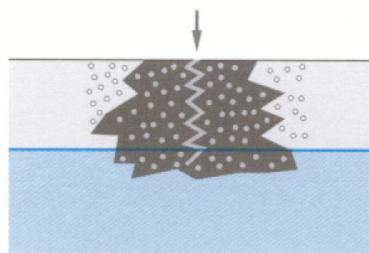
Fig. 10
Sanierung durch Dekontaminierung
Assainissement par décontamination

1 Industrielle Behandlung
Traitement industriel



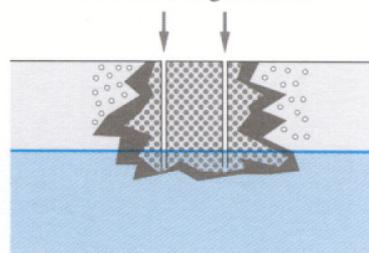
2 Immobilisierung
Immobilisation

Injektion von Bentonit
und Zement
Injection de bentonite
et ciment



3 Biologische Sanierung
Biorémédiation

Zufuhr von Nährstoffen und /
oder von Mikroorganismen
Injection de nutriments et / ou
de micro-organismes



4 Gasabsaugung und Flüssig-
keitsentnahme
Extraction des liquides et des
gaz

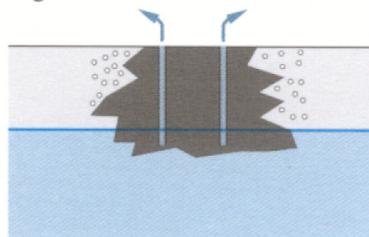
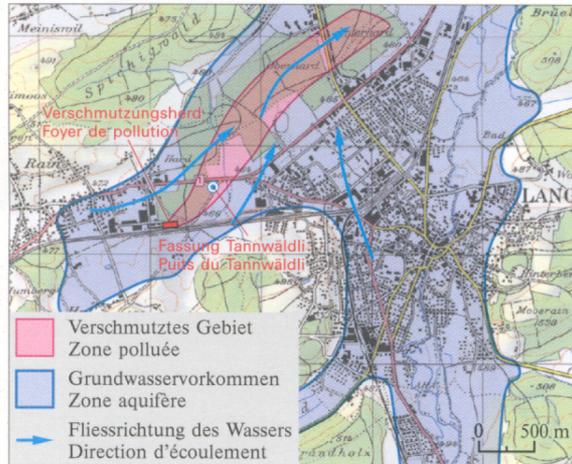


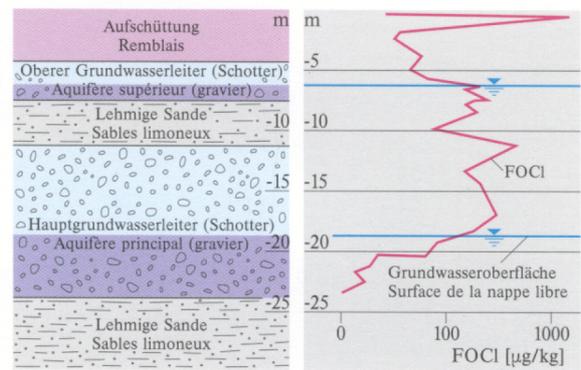
Figure 11.1. : Différentes techniques de décontamination.

Les méthodes d'extraction in-situ des polluants est particulièrement utilisée dans le cas de contaminations profondes et de grandes tailles. Beaucoup de sites ont été traités de cette manière pour des accidents avec des hydrocarbures légers. Dans le cas d'hydrocarbures lourds (DNAPL), ces méthodes deviennent très subtiles, surtout lorsque ces produits sont volatils (fig 11.2)

Punktueller kontinuierliche Verschmutzung durch die Industrie: Fallbeispiel Langenthal (nach [14])
Pollution ponctuelle-continue d'origine industrielle: exemple de Langenthal (d'après [14])

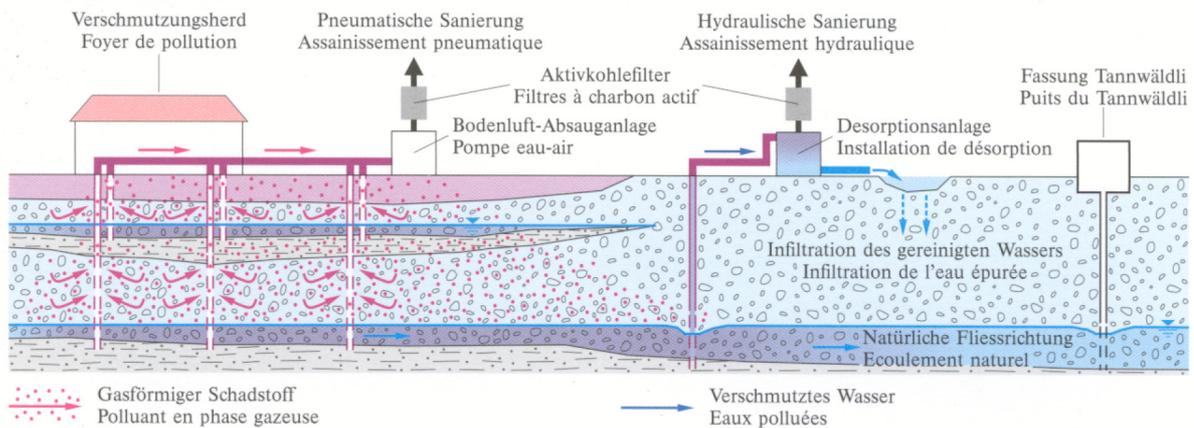


Profil am Verschmutzungsherd
Coupe au foyer de pollution

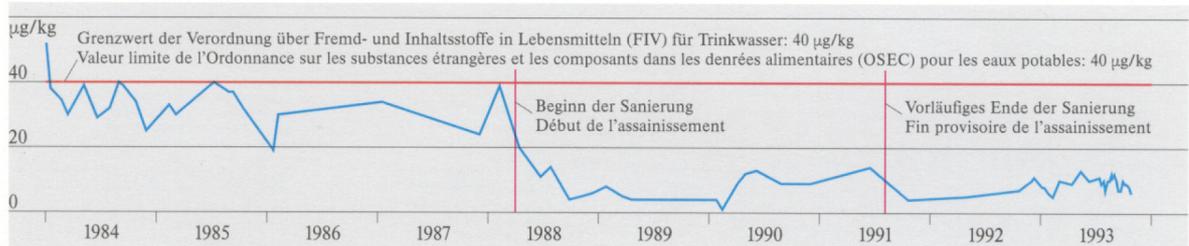


FOCI Flüchtige organische Chlorverbindungen (Tetrachlorethen)
 Organo-chlorés volatils (tétrachloroéthène)

Schema der Sanierung
Schéma de l'assainissement



Zeitreihe des Tetrachlorethengehalts an der Fassung Tannwäldli
Série chronologique des teneurs en tétrachloroéthène au puits du Tannwäldli



Geologische Einheit / Formation géologique

Fluvioglaziale Ablagerungen
 Dépôts fluvio-glaciaires

Schadstoff / Polluant

Tetrachlorethen (= Perchlorethen), schwere, flüchtige organische Verbindung (s. Fig. 2)
 Tétrachloroéthène (= perchloroéthène), composé organique lourd volatil (v. fig. 2)

Herkunft und Verwendung des Schadstoffes / Origine et utilisation du polluant

Betrieb für chemische Textilreinigung
 Usine de nettoyage à sec de vêtements

Schutz- und Sanierungsmaßnahmen / Moyens de prévention et d'assainissement utilisés

Pneumatische und hydraulische Sanierung (s. Fig. 10, Beispiel 4)
 Assainissement pneumatique et hydraulique (v. fig. 10, exemple 4)

Figure 11.2. : Traitement d'une pollution aux hydrocarbures lourds halogénés à Langenthal.

11.2. Confinement

Lorsque le site exerce une pollution latente, il peut être judicieux, dans un premier temps en tout cas, de procéder à un confinement du site. Il s'agit de créer par un moyen ou un autre une barrière sur toutes les faces du site (fig 11.3).

Cette barrière peut-être physique, à l'aide d'écrans implantés autour du site, à sa surface et même parfois au fond. Les méthodes de travaux souterrains et d'injection ont fait beaucoup de progrès, rendant possible de telles opérations.

Mais les barrières peuvent être aussi purement hydrauliques, notamment sur les côtés. Des rideaux de puits dans lesquels on rabat la nappe interdisent toute exportation d'eau et donc de polluant hors du site. Ce système économique à l'exécution présente toutefois le désavantage d'amener beaucoup d'eau à la surface, dont beaucoup d'eau propre mélangée avec un peu d'eau sale. Cette situation est défavorable à un traitement efficace et économique.

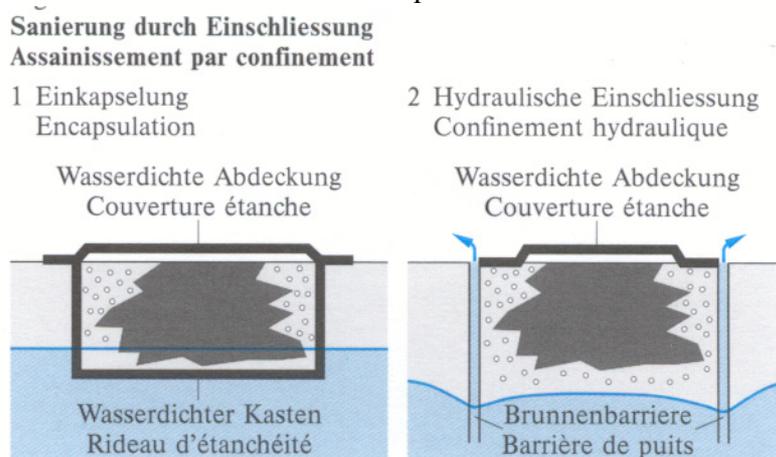


Figure 11.3. : Assainissement par confinement. 1 : encapsulation complète du site par des parois étanches. 2 : système des barrières hydrauliques sur les côtés.

Les sites confinés feront probablement l'objet d'une décontamination une fois les sites plus urgents assainis.

12. Perspectives

La pollution du sous-sol, comme beaucoup d'autres atteintes à l'environnement, est multifactorielle. Ce qui en fait la spécificité, c'est qu'elle est souvent invisible, sans nuisances pendant longtemps. Lorsqu'elle est détectée, il est parfois trop tard pour sauver la ressource en eau souterraine. Egalement, la géologie du sous-sol, qui règle principalement la progression des polluants, est difficile à connaître précisément. Les évaluations du risque et les travaux de décontamination s'en trouvent compliqués. La collectivité n'est toutefois pas sans moyens pour lutter contre cette menace à la santé publique et à l'environnement. Les mesures liées à l'aménagement du territoire, prenant en compte la vulnérabilité hydrogéologique des aquifères, est certainement le meilleur outil de prévention.

Toutefois, ces mesures ne peuvent pas satisfaire entièrement aux exigences de la protection des eaux. L'apparition constante de nouvelles substances face auxquelles nous ne sommes pas toujours préparés (notamment les produits médicamenteux, les antibiotiques, les virus) et le caractère difficilement prévisible de certains accidents doivent amener d'une part à une surveillance régulière de l'état des eaux souterraines en Suisse et, d'autre part, à la prise de mesures actives de protection rigoureuses.