



DOCUMENT PUBLIC

***Guide sur le comportement des polluants
dans les sols et les nappes***

***Applications dans un contexte d'Évaluation Détaillée des
Risques pour les ressources en eau***

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 99-F-194
et de la convention MATE/DPPR 13/1999, étude 3

B. Lemière, J.J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, Ph. Baranger
avec la collaboration de
D. Darmendrail, P. Conil

février 2001
BRGM/RP-50662-FR



Mots clés : Contaminant, Comportement, Polluant, Sols, Transfert, Eau souterraine, EDR-Eau, Migration, Diffusion, Retard, Fixation.

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

Lemière B., Seguin J.J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger Ph., Darmendrail D., Conil P. (2001) - Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Applications dans un contexte d'Évaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau. BRGM/RP-50662-FR, 103 p., 20 fig., 9 tabl., 5 ann.

© BRGM, 2001, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le présent guide a été élaboré par le BRGM - Service public à la demande du Ministère chargé de l'Environnement (MATE) dans le cadre de la convention 13/1999 (étude n° 3). Il a pour objectif de faire le point sur les différents facteurs influant sur le comportement des polluants dans les sols, et notamment ceux qui contrôlent le transfert des polluants vers les ressources en eau souterraine. Il est tout particulièrement destiné à servir de référence lors de l'évaluation d'un dossier d'EDR-Eau (Évaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau). En effet, au-delà des modèles de transfert hydrogéologiques, différentes propriétés du sol, des milieux traversés et des polluants eux-mêmes, jouent un rôle critique sur la prévision du transfert des polluants.

Un chapitre traite des principaux facteurs influençant le comportement des contaminants. Les caractéristiques physico-chimiques susceptibles d'influer sur le comportement des contaminants sont définies. Différentes familles de substances présentant des caractéristiques analogues sont décrites, et l'on en déduit des comportements types par famille.

Un chapitre traite des principaux facteurs et processus qui influencent l'évolution de la pollution : facteurs liés à la nature du sol et du sous-sol (milieux traversés), caractéristiques hydrauliques et physico-chimiques du milieu, processus au niveau du terme source, au niveau de l'interface source-vecteur (solide-eau), au niveau du vecteur de transport, affectant le transport proprement dit ou affectant la chimie de l'eau lors du transport.

À partir de ces éléments, le guide fait le point sur la prévision du devenir d'une pollution du sol et des eaux souterraines. Il comprend des éléments sur les essais et mesures à effectuer, leur signification et représentativité, et sur la prévision à l'aide de modèles numériques.

En complément, sont fournis quelques éléments sur le suivi de l'évolution pour réduire les incertitudes liées aux prévisions, et des recommandations spécifiques pour la réalisation des EDR-eau.

Sommaire

1. Introduction	11
1.1. Objectifs et limites du guide	11
1.1.1. EDR-Eau : contexte et définition	11
1.1.2. Scénario de pollution de ressource en eau	11
1.1.3. EDR-Eau : objectif	12
1.1.4. Rôle de la connaissance du comportement des polluants	12
1.1.5. Objectifs, cadre et limites de ce guide	14
1.2. Organisation du guide	15
2. Principaux facteurs influençant le comportement des contaminants	17
2.1. Caractéristiques physico-chimiques des contaminants	17
2.1.1. Rappel : principaux contaminants	17
2.1.2. Principales propriétés des polluants et grandeurs associées à prendre en compte	18
2.2. Comportement des polluants par famille	24
2.2.1. Les métaux et métalloïdes lourds	24
2.2.2. Les autres contaminants inorganiques	25
2.2.3. Les composés organiques : questions de nomenclature et de classification (DNAPL, COV, etc.)	26
2.2.4. Les hydrocarbures ou huiles	32
2.2.5. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques substitués non ou peu polaires (DNAPL et COV)	34
2.2.6. Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (CAV ou BTEX)	37
2.2.7. Les composés phénoliques (phénols et chlorophénols)	39
2.2.8. Les hydrocarbures aliphatiques oxygénés : alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters	40
2.2.9. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	41
2.2.10. Les polychlorobiphényles (PCB), polychloroterphényles (PCT), dioxines et furannes	42
2.2.11. Les substances phytosanitaires (pesticides, herbicides)	45
2.2.12. Les substances tensio-actives	46
2.2.13. Les substances chimiques à usage militaire et les explosifs	47
2.2.14. Synthèse graphique du comportement par familles	47

3. Processus qui influencent l'évolution de la pollution	49
3.1. Facteurs liés à la nature du sol et du sous-sol	49
3.1.1. Les milieux traversés	49
3.1.2. Le sol	50
3.1.3. Le sous-sol	52
3.1.4. Principaux types de milieux souterrains	53
3.1.5. La zone non saturée	54
3.1.6. La zone saturée	55
3.2. Caractéristiques hydrauliques du milieu	56
3.2.1. Généralités	56
3.2.2. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas des nappes	57
3.2.3. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas de la zone non saturée	58
3.2.4. Milieu poreux saturé par plusieurs phases (pollution non miscible)	59
3.2.5. Mécanismes physiques affectant le transport	59
3.3. Caractéristiques physico-chimiques du milieu	64
3.3.1. Phénomènes physico-chimiques généraux et définitions	64
3.3.2. Processus au niveau du terme source	67
3.3.3. Processus au niveau de l'interface source-vecteur (solide-eau)	69
3.3.4. Processus au niveau du vecteur de transport, affectant le transport proprement dit	71
4. Prévion du devenir d'une pollution du sol et des eaux souterraines	73
4.1. Comportement de la source	73
4.1.1. Définition	73
4.1.2. Libération des polluants	74
4.1.3. Caractérisation de la source	74
4.1.4. Essais simulant le terme source	75
4.1.5. Signification et représentativité de ces essais	76
4.2. Évaluation du transfert depuis le terme source vers le récepteur	77
4.2.1. Introduction	77
4.2.2. Approche du problème via une solution analytique	78
4.2.3. Modèles numériques	78
4.2.4. Modélisation	80
4.2.5. Rappel des règles de bonne pratique en matière d'utilisation des modèles	85

5. Le suivi de l'évolution pour réduire les incertitudes liées aux prévisions	89
5.1. Prévision du comportement des polluants dans les sols : incertitudes	89
5.1.1. Les différentes sources d'incertitude	89
5.1.2. Le traitement des incertitudes	90
5.2. Description du dimensionnement d'un réseau de suivi de la qualité de la nappe ..	92
5.2.1. Réseau de suivi	92
5.2.2. Programme de suivi (monitoring)	93
6. Recommandations finales pour la réalisation des EDR-Eau	95
6.1. Données de base	95
6.2. Acquisition des données sur l'eau	95
6.3. Acquisition des données sur les sols	95
6.4. Modélisation	96
7. Conclusion	97
Bibliographie	99

Liste des figures

Fig. 1 - Processus influant sur le comportement et la migration des contaminants au niveau du sol (d'après Sims <i>et al.</i> , 1984)	13
Fig. 2 - Transfert d'un polluant depuis une source située dans le sol vers l'eau souterraine (d'après Newell & O'Connor, 1998)	13
Fig. 3 - Métaux lourds dans la classification périodique	24
Fig. 4 - Répartition des hydrocarbures légers et denses par rapport à une nappe	36
Fig. 5 - Toluène (modèle moléculaire)	38
Fig. 6 - 2), 3), 4), 5), 6) - Pentachlorophenol, insecticide, herbicide, traitement des bois	39
Fig. 7 - Modèles moléculaires simplifiés du naphthalène, de l'anthracène et du benzopyrène	41
Fig. 8 - Formule générique des PCB (trois à sept atomes de chlore sur les positions 2 à 6, 2' à 6')	43
Fig. 9 - Formule de la 2, 3, 7, 8 - tetrachloro-dibenzo-p-dioxine	43
Fig. 10 - Schéma du comportement des polluants organiques par familles (Pellet, 1994)	48
Fig. 11 - Relations entre sol, sous-sol, zone non saturée et zone saturée	50
Fig. 12 - Exemple de l'évolution d'un panache de pollution à l'aval d'une décharge (modélisation numérique en coupe verticale réalisée avec logiciel MARTHE du BRGM)	53
Fig. 13 - Relation entre pression et texture du sol dans la ZNS	58
Fig. 14 - Flux de masse par convection au travers d'une section S de milieu poreux ...	60
Fig. 15 - Cas des polluants liquides non miscibles	62
Fig. 16 - Schéma de pollution par un LNAPL	63
Fig. 17 - Schéma de pollution par un DNAPL	64
Fig. 18 - Sites d'échange au niveau du terme source	68
Fig. 19 - Relations entre polluant en phase aqueuse et phase solide	69
Fig. 20 - Pollution par dépôt de solides contenant les polluants à la surface du sol	73

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Contaminants inorganiques	17
Tabl. 2 - Contaminants organiques par famille de produits	18
Tabl. 3 - Caractéristiques physico-chimiques géant le comportement des contaminants (modifié d'après M. Pellet, 1994)	19
Tabl. 4 - Critères d'appréciation du comportement des produits organiques (M.Pellet, 1994)	20
Tabl. 5 - Traduction des propriétés en terme de comportement des polluants	22

Tabl. 6 - Classement par familles « comportementales » des polluants organiques	27
Tabl. 7 - Propriétés physico-chimiques par famille de molécule chimique (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques)	28
Tabl. 8 - Propriétés physico-chimiques par famille de molécule chimique (solvants polaires, phénols et HAP)	29
Tabl. 9 - Familles d'hydrocarbures aliphatiques	33

Liste des annexes (hors texte)

- Ann. 1 - Glossaire et définitions.
- Ann. 2 - Propriétés du sol et du sous-sol.
- Ann. 3 - Lois, variables et paramètres descriptifs des écoulements.
- Ann. 4 - Lois, variables et paramètres descriptifs des caractéristiques physico-chimiques du milieu.
- Ann. 5 - Bibliographie des annexes.

1. Introduction

1.1. OBJECTIFS ET LIMITES DU GUIDE

1.1.1. EDR-Eau : contexte et définition

L'Évaluation Détaillée des Risques (EDR) est la deuxième étape de la démarche de hiérarchisation et d'évaluation des risques liés à un site pollué (*Politique nationale en matière de sites et sols pollués*). Elle fait suite à l'Évaluation Simplifiée des Risques (ESR).

L'EDR a pour objectif d'identifier les différents types de risques qui peuvent découler de la pollution, et de quantifier ces risques. En pratique on distingue les quatre types de risques suivants :

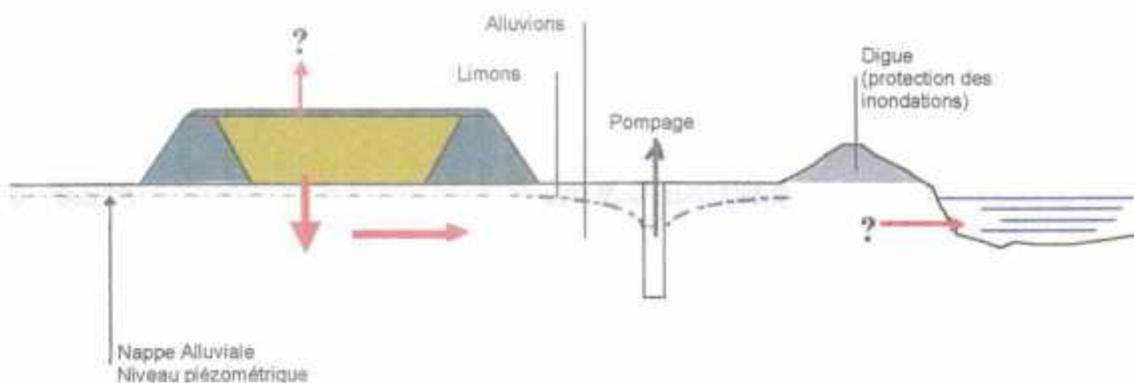
- risque pour la santé humaine ;
- risque pour l'écosystème ;
- risque pour les eaux (EDR-Eau) ;
- risque pour les bâtiments, les matériaux et les structures.

1.1.2. Scénario de pollution de ressource en eau

La protection des ressources en eau est une des préoccupations les plus essentielles de toute politique environnementale, ces ressources étant identifiées comme primordiales pour le futur. Il est tenu compte de l'usage de celles-ci : captages d'alimentation (en eau potable, industrielle, agricole...).

Un schéma simplifié de scénario de pollution de ressource en eau comprend :

- 1) Une source de pollution (dépôt, fuite, rejet...).
- 2) Un processus de transfert :
 - migration verticale dans le sol et le sous-sol jusqu'à la nappe (eau souterraine),
 - migration en surface vers une rivière (eau de surface), par ruissellement par exemple.
- 3) Une cible : ressource en eau (alimentation, baignade...).



1.1.3. EDR-Eau : objectif

L'objectif d'une EDR-Eau est d'évaluer l'impact des substances chimiques constituant la pollution sur les ressources en eau. Elle peut conduire, si besoin est, à définir des objectifs de réhabilitation, en terme de concentration résiduelle dans les sols et les eaux. L'évaluation de l'impact, sur la base d'une quantification des risques, s'appuie sur un diagnostic approfondi de la pollution : caractéristiques, extension, compréhension des mécanismes de transfert, évaluation éventuelle des impacts. A cet effet, des informations sur les sources, les voies d'exposition et les cibles sont collectées (BRGM, 2000b). La qualité d'une EDR est fonction de la qualité des données acquises sur le terrain et de la pertinence de la méthode pour les interpréter.

1.1.4. Rôle de la connaissance du comportement des polluants

La connaissance du comportement des polluants joue un rôle essentiel dans le cadre d'une EDR-Eau.

Les contaminants peuvent se présenter sous différentes formes à la source : solide (ex. : déchets riches en métaux lourds), liquide (ex. : carburants, solvants), gazeuse (ex. : oxydes de soufre ou d'azote, impuretés de combustion).

Les principaux vecteurs de leur transport vers les ressources en eau sont pour les :

- solides : l'entraînement de particules par de l'eau (ex. : ruissellement de pluie) et la dissolution dans l'eau ;
- liquides : la solubilisation dans l'eau ou la migration de la phase liquide immiscible dans l'eau ;
- gaz : la solubilisation dans l'eau.

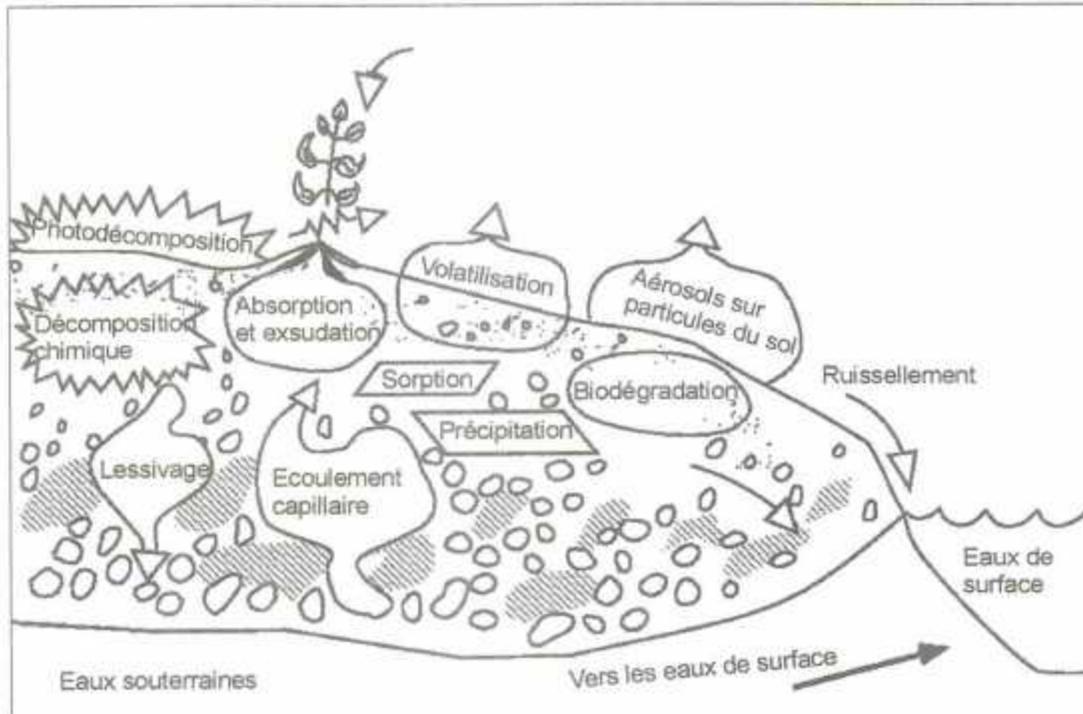


Fig. 1 - Processus influant sur le comportement et la migration des contaminants au niveau du sol (d'après Sims et al., 1984).

Le vecteur principal d'une pollution vers une ressource en eau est donc l'eau. Par conséquent, le transfert de contaminants d'une source vers une ressource en eau est avant tout le fait d'écoulements sous forme liquide : polluant organique liquide, polluant dissous dans l'eau.

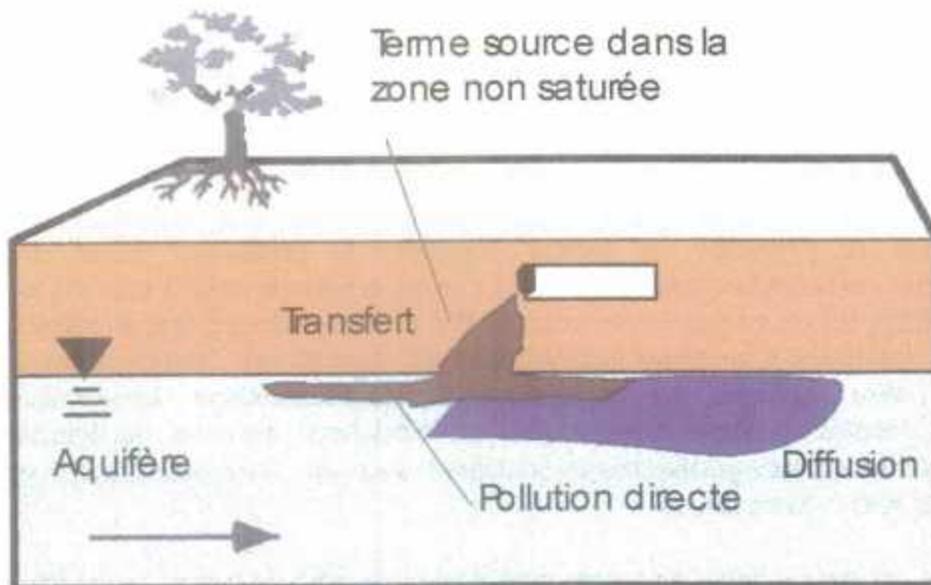


Fig. 2 - Transfert d'un polluant depuis une source située dans le sol vers l'eau souterraine (d'après Newell & O'Connor, 1998).

L'atteinte d'une cible dépend étroitement du comportement des polluants dans les milieux naturels traversés lors de leur migration. Les propriétés intrinsèques des polluants, les propriétés intrinsèques des milieux traversés, les interactions entre les polluants et le milieu, ainsi que les conditions locales (pluviométrie par exemple) sont autant de facteurs influençant la migration des polluants.

La connaissance du comportement des polluants a donc une incidence majeure en terme d'évaluation des risques : vitesse de propagation, extension de la pollution, nombre de cibles atteintes...

1.1.5. Objectifs, cadre et limites de ce guide

Le présent guide a été préparé par le BRGM dans le cadre de sa mission de Service public, à la demande du Ministère chargé de l'Environnement (convention 13/99 avec le MATE/DPPR, étude n° 3 : Guide technique comportement des polluants). Il est plus particulièrement destiné à assister les agents de l'Etat et des collectivités territoriales chargés de l'application de la politique environnementale, et notamment les inspecteurs des installations classées. Une première évaluation du contenu souhaitable pour le présent guide a été effectuée dans le cadre d'échanges lors des stages de formation aux démarches ESR et EDR, et lors de discussions entre MATE et BRGM.

Il fait le point sur :

- les différentes substances potentiellement polluantes ;
- les paramètres caractérisant leur comportement ;
- les facteurs liés au milieu (sols, aquifères) influant sur ces paramètres ;
- les modèles rendant compte du transfert, et leurs limites d'application, afin de fournir les éléments théoriques nécessaires à l'appréciation du comportement de polluants, de manière naturaliste (approche phénoménologique) et de manière numérique/prédictive (approche de modélisation). L'approche théorique est étayée par la présentation de cas concrets.

L'objectif est de permettre au lecteur d'évaluer la pertinence d'une stratégie d'interprétation sous-tendant une EDR-Eau. Le guide s'adresse aussi à tous les lecteurs des études d'impact ou revues environnementales de sols potentiellement pollués, afin d'évaluer la possibilité d'un risque touchant les ressources en eau : responsables publics chargés de faire appliquer les réglementations, administrations décentralisées et collectivités locales ; acteurs économiques et industriels, désireux de fournir aux premiers des informations pertinentes ou souhaitant disposer d'une connaissance précise des sites sous leur responsabilité.

Le guide n'a pas pour objectif de décrire précisément la mise en œuvre de calculs ou de modèles de transfert de polluants. Il ne contient aucun élément d'interprétation, ni de données sur la toxicité potentielle des polluants recherchés.

1.2. ORGANISATION DU GUIDE

Le guide est organisé autour des deux principaux axes déterminant le comportement des polluants entre le sol et les nappes :

- **les polluants** eux-mêmes avec leurs caractéristiques intrinsèques ; on trouvera ainsi les principales propriétés et grandeurs associées à prendre en compte, une classification des polluants basée sur la relation propriétés-comportement, et une description du comportement de familles types. On note ici que cette classification diffère un peu de celle présentée dans le Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués (Jeannot *et al.*, 2000), basée sur les propriétés analytiques ;
- **les propriétés du sol et du sous-sol** contrôlant la migration des polluants : propriétés hydrogéologiques (milieu poreux : porosité, perméabilité ; milieu karstique, milieu fissuré) ; propriétés physico-chimiques (minéralogie, teneur en eau...) et biologiques (microflore, aptitude à la dégradation) des sols.

Quelques éléments sont fournis, enfin, sur les outils d'évaluation du transfert depuis le terme source vers les nappes, notamment les différents types de modèles numériques, l'incertitude liée aux prévisions, le suivi de l'évolution pour réduire ces incertitudes, ainsi que quelques recommandations pour la réalisation des EDR-Eau.

Certains paragraphes du texte sont complétés par des descriptions plus techniques en annexe, auxquelles le lecteur pourra faire référence.

2. Principaux facteurs influençant le comportement des contaminants

2.1. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONTAMINANTS

2.1.1. Rappel : principaux contaminants

Les contaminants étudiés ici sont des substances chimiques organiques (hydrocarbures, solvants, phytosanitaires...) ou inorganiques (métaux lourds, nitrates, ...), à l'exclusion de tout contaminant biologique. Les tableaux 1 et 2 récapitulent les principales familles de produits considérées comme polluantes.

Produits	Polluants types
Métaux lourds Non-métaux et métalloïdes associés	V Cr Mn Co Ni Cu Zn Ag Cd Sn Hg Tl Pb Bi As Se Sb Te
Anioniques et autres	Nitrates, Sulfates, Nitrites Fluorures - Chlorures - Cyanures

Tabl. 1 - Contaminants inorganiques.

Les métaux et métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Toutefois, les concentrations les plus importantes rencontrées dans les sols sont liées à l'activité humaine.

La plupart des contaminants organiques sont générés par l'activité humaine. Néanmoins, certains contaminants peuvent avoir une origine naturelle. C'est le cas par exemple des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), présents dans les sols des forêts de sapins ou de hêtres autour des lacs, les suintements sous-marins, les zones constituant des champs pétrolifères.

Familles de produits	Polluants types	Molécules chimiques types (abréviations : voir § 2.2.3. et A1.2)	Familles de comportement
Hydrocarbures ou huiles minérales type carburants, combustibles	essence, diesel, fuel, naphta, goudrons...	<ul style="list-style-type: none"> - alcanes (hydrocarbures aliphatiques) - cyclanes (hydrocarbures aliphatiques cycliques) - hydrocarbures aromatiques monocycliques - aromatiques polycycliques (HAP) 	BTEX, certains CAV (volatils)
Produits organiques industriels	Bases de chimie de synthèse Solvants Traitements	Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques halogénés (chlorés, fluorés, bromés, iodés) Aromatiques monocycliques, substitués (halogénés, phénolés, nitrés) ou non Aromatiques polycycliques (HAP) Composés Phénoliques, Phthalates PCB,PCT, Dioxines, furanes	COV halogénés (volatils) Certains DNAPL (denses) SVOC halogénés (semi-volatils) La plupart des CFC
Phyto-sanitaires	Herbicides, Insecticides, acaricides, raticides et fongicides	Amides, urées, sulfonilurées, triazines, acides aryloxyalkanoïque, diphenyl-éther, carbamates... Organophosphorés, organochlorés et pyréthroides, azoles, carbamates, dithiocarbamates...	Principale source de pollution diffuse dans l'environnement.
Autres	Tensioactifs Militaires	Détergents anioniques et cationiques Substances à usage militaire, explosifs	Tensioactifs PEP

Tabl. 2 - Contaminants organiques par famille de produits.

2.1.2. Principales propriétés des polluants et grandeurs associées à prendre en compte

Un certain nombre de propriétés intrinsèques des contaminants organiques ou minéraux jouent un rôle essentiel dans leur comportement. En effet, elles vont être déterminantes sur la manière dont les contaminants vont migrer, et donc de fait sur les conséquences d'une pollution. Ces propriétés sont usuellement bien documentées.

Critères de comportement	Grandeurs caractéristiques	Polluant organique	Polluant inorganique
Capacité à se solubiliser	Solubilité dans l'eau	X	X
Ecoulement vertical du fluide	Densité du liquide par rapport à l'eau Viscosité	X X	X (Hg)*
Capacité à se volatiliser	Tension de vapeur Température d'ébullition Constante de Henry	X X X	
Migration verticale des vapeurs	Densité des vapeurs, par rapport à l'air	X	
Affinité avec l'eau (polarité, hydrophobie)	Coefficient de partage eau/octanol (Kow)	X	
Capacité à être piégé (adsorption)	Coefficient de partage eau/carbone organique (Koc) Coefficient de partage liquide/solide ? (Kd)	X	X
Stabilité biochimique**	Temps de demi-vie <i>Dérivés</i>	X	X
	<i>Ionisation (pKa)</i>		

Tabl. 3 - Caractéristiques physico-chimiques gérant le comportement des contaminants (modifié d'après Pellet, 1994).

a) Solubilité dans l'eau ou hydrosolubilité

La solubilité définit la concentration d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont en équilibre. Cette propriété indique la tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluvieux ou par ruissellement ou inondation. On notera qu'une solubilité faible peut être significative en terme de risque lorsqu'elle affecte un composé qui est toxique à faible dose.

Polluants organiques

Noter que si un résultat d'analyse est supérieur à la solubilité du polluant, c'est vraisemblablement que celui-ci s'individualise comme phase séparée (surnageant, émulsion, suspension...).

Une solubilité forte (ex. : phénols) constitue un facteur aggravant des pollutions (dispersion accélérée dans l'eau, biodisponibilité fortement accrue). Par contre, les polluants très solubles sont en général plus facilement biodégradables.

Paramètre	Symbole	Unité	Critères (à 20 – 25°C)	Interprétation
SOLUBILISATION				
• Solubilité dans l'eau		[mg/l]	S < 150 150 < S < 10 000 S > 10 000	⇒ insoluble à peu soluble ⇒ peu soluble à soluble ⇒ soluble à très soluble
VOLATILISATION				
• Pression de vapeur	P _v	[Pa]	P _v < 133 P _v ≥ 133	⇒ non volatil ⇒ volatil
• Point d'ébullition	T _e	[°C]	T _e < 80 80 ≤ T _e < 200 T _e ≥ 200	indicatif
• Constante de Henry	k _H	[Pa.m ³ /mol]	K _H < 100 100 ≤ k _H < 500 k _H ≥ 500	⇒ faiblement volatil ⇒ volatil ⇒ très volatil
MIGRATION VERTICALE DES VAPEURS				
• Densité par rapport à l'air	d _v	(d _{air} = 1)	d _v < 1 d _v ≥ 1	⇒ mouvement ascendant ⇒ accumulation en surface de nappe
MIGRATION VERTICALE DU FLUIDE				
• Densité par rapport à l'eau	d _l	(d _{eau} = 1)	d _l < 1 d _l ≥ 1	⇒ flottant au toit de la nappe ⇒ écoulement vertical
• Viscosité	μ	[cP]	μ > 0,9 0,9 ≤ μ < 2 μ ≥ 2	⇒ plus fluide que l'eau ⇒ fluidité de l'eau ⇒ fluidité de l'huile ou moindre
PIÉGEAGE (PAR ADSORPTION) DANS LA PHASE SOLIDE				
• Coefficient de partage octanol/eau (K _{ow}); • ou carbone organique/eau (K _{oc})	K _{ow/oc}	log K _{ow/oc}	Log Kow/oc < 2 2 ≥ log Kow/oc < 4 log Kow/oc ≥ 4	⇒ composé "hydrophile" ⇒ "hydrophile" à "hydrophobe" ⇒ composé "hydrophobe"

Tabl. 4 - Critères d'appréciation du comportement des produits organiques (Pellet, 1994).

b) Densité

La **densité d'un liquide** affecte généralement peu son infiltration dans la tranche de sol située au-dessus de la nappe. Par contre, elle contrôle fortement son comportement dans la zone saturée. Si le liquide est immiscible (cas des hydrocarbures, par exemple), le contaminant s'accumulera de préférence en surface de la nappe si sa densité est inférieure à 1, et au plancher de celle-ci si elle est supérieure à 1.

Il convient de tenir compte de la densité des polluants lors des investigations : les piézomètres utilisés doivent atteindre le plancher de l'aquifère si des polluants de densité > 1 sont suspectés.

La **densité de vapeur des produits volatils** est exprimée par rapport à l'air. Si elle est supérieure à 1, la fraction volatile s'accumulera au toit de la nappe. Si elle est inférieure à 1, cette fraction tendra à se disperser vers l'atmosphère via la zone non saturée (voir 0).

En principe, on ne tient pas compte de la densité pour un polluant soluble dans l'eau ($d = 1$). Toutefois, il faut tenir compte de la densité des saumures (NaCl, CaCl₂), éventuellement chargées en polluants organiques et/ou métaux lourds, car leur densité est supérieure à l'eau et l'ensemble aura tendance à migrer vers le fond de la nappe.

c) Stabilité

La dégradation d'un polluant est souvent représentée, en première approximation, par une réaction cinétique de premier ordre. La vitesse de dégradation est caractérisée par un temps de demi-vie. Ce temps représente le temps durant lequel une fraction représentant 50 % de la quantité initiale de substance est dégradée. Plus ce temps est important, plus le composé montre des potentialités de persistance dans l'environnement.

d) Kow (polarité ou hydrophobicité)

La polarité est directement reliée au coefficient de partage n-octanol/eau (Kow). Le Kow est le rapport de concentration à l'équilibre d'un composé entre une phase eau et une phase n-octanol. Un composé est dit non polaire ou apolaire si $\log Kow > 4$, polaire si $\log Kow < 1,5$ et moyennement polaire si son $\log Kow$ est compris entre ces deux valeurs.

La polarité d'un polluant va influencer sur la manière dont il se fixe dans les sols, et notamment sur la matière organique. Elle va influencer sur la manière dont il est mobilisé par l'eau de pluie ou dont il en est extrait lors des opérations de dépollution. Elle influence aussi sur sa biodisponibilité et sur son potentiel de bioaccumulation.

Propriété	Signification	Incidence
Solubilité dans l'eau ou hydrosolubilité	Tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluviométriques ou par ruissellement	Une forte solubilité constitue un facteur aggravant des pollutions. En revanche, les polluants organiques très solubles sont plus facilement biodégradables
Densité liquide Vapeur		Comportement vis-à-vis de la nappe superficielle ou sous-jacente
Temps de demi-vie	Stabilité	Persistance dans l'environnement
Kow (polarité ou hydrophobicité) - Koc coefficient d'adsorption au carbone organique des sols - pKa	Rétention	Influe sur la rétention d'un composé par la matière organique des sols, sur sa mobilisation par de l'eau d'infiltration, ou sur son extraction lors des opérations de dépollution Influe aussi sur la biodisponibilité et le potentiel de bioaccumulation. Tendance d'un composé à être retenu par les sites neutralisables des minéraux des sols, argile notamment.
Tension de vapeur à 20°C Point d'ébullition Constante de Henry	Volatilité	Influe sur la manière dont le polluant s'infiltré dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il en est éliminé lors des opérations de dépollution ; cette propriété est importante pour le choix d'une technique de dépollution.
Viscosité	Vitesse de déplacement	Cinétique du modèle

Tabl. 5 - Conséquences des propriétés intrinsèques des polluants sur leur comportement.

e) Koc

Le Koc, ou coefficient d'adsorption au carbone organique des sols, définit la distribution d'un composé entre les phases solide et liquide d'un sol.

Il caractérise la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique des sols : plus le Koc est élevé, plus le composé tend à quitter l'eau pour se fixer sur la matière organique qui est présente en proportions variables dans tous les sols.

f) Volatilité

La volatilité d'un composé organique est définie par sa constante de tension de vapeur à 20° C. La tension de vapeur est la pression partielle d'un composé dans la phase gazeuse, en équilibre avec le solide pur ou le liquide pur. Elle est fonction de la température et s'exprime en Pa. Il existe une relation entre la tension de vapeur et le point d'ébullition d'un composé organique : plus sa tension de vapeur est faible, plus son point d'ébullition est élevé. La constante de Henry (ou Kh) s'exprime en Pa*m³/mole. Les constantes de tension de vapeur n'étant connues que pour un nombre limité de composés, la classification de volatilité s'effectue, pour des raisons pratiques, sur la base des points d'ébullition des composés à une pression de 1010 hPa.

Un composé est considéré comme volatil si son point d'ébullition est inférieur à 300° C (exemples : hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils, naphthalène, certains chlorophénols). Les valeurs de Kh correspondantes sont supérieures à 100.

Un composé est considéré comme semi-volatil si son point d'ébullition est supérieur à 300° C (exemples : HAP, PCB et pesticides). Les valeurs de Kh correspondantes sont inférieures à 100 ; dans ce cas, les phénomènes d'adsorption dans les sols jouent un rôle important.

La volatilité d'un polluant influe sur la manière dont il s'infiltré dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il peut en être éliminé lors des opérations de dépollution ; cette propriété est importante pour le choix d'une technique de dépollution.

g) pKa

Le pKa ou constante d'ionisation acide-base définit la tendance à l'ionisation des composés dans les sols de pH compris entre 5 et 8.

Plus cette valeur de pKa est élevée, plus faible est le caractère acide du composé et plus faible également sa tendance à être ionisé.

Les composés acides ayant un pKa inférieur à 3-4 seront mobiles dans les sols tandis que les composés basiques ayant un pKa supérieur à 10 seront retenus.

Cette donnée est également utile pour définir les conditions d'extraction des polluants, notamment la définition du pH d'extraction.

h) Viscosité

La viscosité dynamique d'un fluide (μ) influe sur son aptitude à l'écoulement, à l'infiltration et à la circulation dans le sol. Elle s'exprime en poise (kg*s/cm² ou Pa*s). Ce paramètre influe donc sur la vitesse de déplacement du contaminant en phase pure (huile) : plus la viscosité est élevée, plus le déplacement sera lent.

2.2. COMPORTEMENT DES POLLUANTS PAR FAMILLE

2.2.1. Les métaux et métalloïdes lourds

a) Définition

L'expression « *métal lourd* » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5 g/cm³ et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

Dans le domaine de l'environnement, on associe fréquemment aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde lourd. L'arrêté du 2 février 1998, qui définit les éléments devant faire l'objet d'un contrôle pour les installations classées, prend en compte Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Se, Te, Zn, Tl.

H																			Elément																			He																		
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																																	
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar																																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																							
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																								
			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																							
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																								

Métaux lourds

Non-métaux et métalloïdes associés

Fig. 3 - Métaux lourds dans la classification périodique.

b) Origine

Rappelons tout d'abord que les métaux et métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Toutefois, les concentrations les plus importantes de métaux lourds dans les sols sont liées à l'activité humaine : stockage de déchets industriels et urbains (mines et fonderies de métaux non ferreux, décharges publiques) ; pratiques agricoles (pratique de la fertilisation à l'aide de compost urbain, de déjections animales ou de boues de station d'épuration) ; pollutions dues à des retombées atmosphériques (essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinération des ordures ménagères...).

c) Principales propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des métaux lourds dépend de l'élément concerné, du chimisme de la phase aqueuse (pH, potentiel rédox, concentration en ligands) et des phases solides environnantes, qui interagissent avec la composition de cette phase. Le climat chimique contrôle la spéciation de l'élément, c'est-à-dire sa répartition entre différents états de valence. La spéciation est un paramètre essentiel de la solubilité pour As et Cr :

- le chrome VI ou hexavalent est une forme beaucoup plus hydrosoluble que le chrome III et, par-là même, plus biodisponible et potentiellement toxique ;
- l'arsenic III, de même, est beaucoup plus hydrosoluble que l'arsenic V.

L'hydrosolubilité de nombre de métaux est fortement accrue par l'acidité. Les valeurs de pH inférieures à 6, rares dans les sols naturels, peuvent se rencontrer en présence d'autres contaminants.

Contrairement aux contaminants organiques, les métaux lourds sont indéfiniment **stables** en tant que tels. Leur stabilité en solution est la durée nécessaire pour ce qu'ils rencontrent un piège chimique (phase précipitée) qui les fixe.

Contrairement aux polluants organiques, le K_d n'est pas un bon paramètre pour décrire l'interaction des polluants métalliques avec la phase solide du sous-sol. En effet, le K_d suppose un rapport toujours constant entre la concentration en solution et la concentration sur la phase solide, alors que ce rapport peut changer en fonction de la chimie des eaux (conditions de pH, d'Eh, ions en compétition pour les sites d'adsorption...).

Les métaux lourds sont à considérer comme **non volatils**, sauf le mercure dont le point d'ébullition est de 357 °C à une pression de 101 kPa.

2.2.2. Les autres contaminants inorganiques

a) Définition

Certains composés inorganiques sont susceptibles d'être considérés comme des contaminants, dans la mesure où leur présence dans l'eau souterraine est susceptible de la rendre impropre à la consommation humaine. Citons :

- les nitrates et nitrites ;
- les fluorures ;
- les cyanures (description et classification en annexe 4).

b) Origine

Les nitrates et nitrites proviennent généralement de l'industrie des engrais ou de leur épandage agricole.

Les fluorures se rencontrent dans différentes industries chimiques, et dans la métallurgie de l'aluminium.

Les cyanures se trouvent sur certains sites industriels où ils sont des sous-produits indésirables (cokéfaction, usines à gaz, carbochimie); eaux de lavage des hauts fourneaux, pétrochimie (plastiques, pesticides, teintures). Ils se trouvent également là où ils sont utilisés comme réactifs ou comme base de synthèse (traitement de surfaces, galvanoplastie, traitement des minerais d'or et d'argent).

c) Principales propriétés physico-chimiques

Les nitrates, nitrites et cyanures sont largement **solubles** dans l'eau dans les conditions physico-chimiques usuelles. Lorsqu'ils sont exposés sous forme solide au ruissellement, ils sont peu à peu dissous et entraînés par les eaux.

Les nitrates et nitrites sont **stables** en tant que tels, et ne se dégradent que sous l'effet de réactifs oxydoréducteurs ou d'actions bactériennes.

Les cyanures se dégradent rapidement sous l'effet de l'acidité du sol.

2.2.3. Les composés organiques : questions de nomenclature et de classification (DNAPL, COV, etc.)

a) Définitions et classification

Ces dénominations qui portent parfois à confusion ne reposent pas sur une classification chimique, mais proviennent souvent de regroupements analytiques (produits s'analysant de façon similaire) ou hydrochimiques (produits se comportant de façon similaire dans les nappes). Tentons ici de fournir la définition des principales familles et de préciser leur contenu. Les définitions anglophones proviennent de la Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR, voir site internet p. 103).

FAMILLES	Composés	Principales caractéristiques
IMMISCIBLES DANS L'EAU	NAPL (Non-Aqueous Phase Liquide) : Contaminants Liquides Organiques Insolubles (dans l'eau) ou Immiscibles	tous les composés organiques se séparant de l'eau (immiscibles) et formant une phase liquide distincte des nappes.
DNAPL*	denses	densité supérieure à 1, migrent au fond des nappes
LNAPL	légers	densité inférieure à 1, surnagent sur les nappes et sur les eaux de surface.
VOLATILS		formant une phase vapeur distincte
COV (en anglais : VOC)**	non-Halogenated Volatil Organic Compounds (groupe hétérogène de composés organiques)	forte volatilité, et/ou le comportement hydrochimique (circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol).
Les COV halogénés	(en anglais : Halogenated VOCs)	faible solubilité, faible miscibilité et propriétés variant avec la masse moléculaire (densité, volatilité).
SVOC ***	(en anglais : Semi-volatil Organic Compounds)	volatilité moindre, tension de vapeur inférieure à 5,35 bar autres propriétés et leur comportement différent peu de ceux des COV La circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol reste possible mais la volatilisation est bien moindre.
SVOC halogénés		faible solubilité, faible miscibilité et propriétés variant avec la masse moléculaire (densité, volatilité).
CAV ****	(composés aromatiques volatils)	forment un groupe voisin des COV, de composés aromatiques défini par les propriétés physiques (forte volatilité, cf. 2.1.6) et/ou le comportement hydrochimique (circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol).
BTEX	acronyme formé des initiales des CAV les plus usuels : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.	
AUTRES		
Phénols	Composés phénoliques chlorés et non chlorés	Solubilité non négligeable
PCB	Polychlorobiphényles	
Carburants lourds	goudrons, naphtha, fuel lourd, (HAP)	s'accumuleront au plancher de la nappe (densité supérieure à 1).
Carburants légers	essence, diesel (BTEX, CAV) (C5 à C26)	s'accumuleront sélectivement en surface de la nappe (densité inférieure à 1)

Tabl. 6 - Classement par familles « comportementales » des polluants organiques.

	Solubilité* (mg/l)	Densité**	Stabilité***	Kow (polarité)	Koc	Viscosité****	Volatilité
Hydrocarbures aliphatiques	faible C5-C7 : 3-30 C9 : 0,07 C12 : 0,007	Varie avec la longueur des chaînes carbonées <1 : LNAPL	assez élevée	peu polaires (log Kow de l'ordre de 3,5 à 5)	log Koc proches de 3 obtenues pour les n-pentane, heptane, hexane	- C5 à C10 : 0.2 à 0.9 - C12 à C26 : 1 à 6, croît avec la masse	- C5 à C12 Volatils (point d'ébullition : 40-200°C) - C12 à C26 volatils ou semi-volatils (point d'ébullition : 200-300 °C).
Composés aromatiques monocycliques - non substitués - substitués par radicaux aliphatiques (nC)	faible	<1 <1 si nC <XX >1 si nC >XX	très stables	1 à 3 (peu ou moyennement polaire) non ou peu polaires	1.5-2.5 2 et 3	0.3 à 1.3 cP	Volatils
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	faible pour légers (1-30 mg/l) très faible pour les plus lourds (1µg/l à 1 mg/l).	Généralement > 1 (immiscible dans l'eau) DNAPL	généralement biodégradables dans les sols	3 et 7 (non polaires ou apolaires)		solides à 20°C	Semi-volatils (point d'ébullition compris entre 200° et 500°C).
Aliphatiques halogénés	100 à 10 000 mg/l	>1 : DNAPL	très stables	1 à 3 (peu ou moyennement polaire)	1.5-2.5	0.3 à 1.3 cP	Volatils Semi-volatils
Aromatiques halogénés Monocyclique Polycyclique	1 à 1000 mg/l	>1 : DNAPL	très stables	2 à 4	2.5-4	0.3 à 1.3 cP	Volatils Semi-volatils Volatil

Tabl. 7 - Propriétés physico-chimiques par famille de molécule chimique (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques).

b) Propriétés physico-chimiques générales

	Solubilité* (mg/l)	Densité**	Stabilité***	Kow (polarité)	Koc	Viscosité****	Volatilité
alcools, cétones aldéhydes, esters ou acides	généralement très solubles	<1 ou >1 en fonction masse molaire	moins stables	Généralement forte polaires - 1 à 2		Généralement faible	Légers : très volatils Lourdes semi-volatils
Phénol	très solubles 10-100 mg/l	>1 (para-crésol : 1.018)		1,5 à 2 moyennement polaires	1 à 3	plutôt faible (2 à 25 cP),	Volatils (point d'ébullition de l'ordre de 180 à 220°C),
Chlorophénols dichlorophénols pentachlorophénol	très solubles peu soluble	>1 (près de 2)		2 à 5 peu polaires	2 à 5		Volatils (point d'ébullition : 180 à 220°C), Peu volatils PE=310°C
PCB	faible à très faible (15 à 0,003 mg/l).	>1 (1.18 à 1.62)	très stables	3.2 à 7.2 (non polaires ou peu polaires).	2,5 à 6, 5.	Moy. à élevée (40 à plus de 200 cP), sauf Aroclor 1254 : peu visqueux	Semi-volatils (point d'ébullition > 300 °C : 320 à 400°C)

Tabl. 8 - Propriétés physico-chimiques par famille de molécule chimique (solvants polaires, phénols et HAP).

c) DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids)

Cet acronyme courant n'a pas d'équivalent français usuel. Il dérive de l'acronyme moins fréquent NAPL (Non-Aqueous Phase Liquids), de traduction littérale Liquides en Phase non Aqueuse, ou Immiscibles. Il regroupe donc tous les composés organiques se séparant de l'eau, et forment une phase distincte l'eau. Les DNAPL ont une densité supérieure à 1 et coulent au fond des aquifères, alors que les LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids), de densité inférieure à 1, surnagent sur les nappes et sur les eaux de surface.

Dans certains documents français, on trouve le terme DNAPL appliqué aux hydrocarbures aliphatiques halogénés, parfois sans tenir compte de leur densité.

d) COV (en anglais : VOC)

Les COV (en anglais : VOCs ou Non-Halogenated Volatil Organic Compounds) forment un groupe hétérogène de composés organiques défini par les propriétés physiques (forte volatilité) et/ou le comportement hydrochimique (circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol). Dans certains documents français, on trouve le terme COV appliqué aux hydrocarbures aliphatiques halogénés volatils (voir ci-dessous).

Quelques exemples de COV non halogénés parmi les plus fréquents :

Acétone, acroléine, acrylonitrile, n-butanol, sulfure de carbone, cyclohexanone, acétate d'éthyle, éther éthylique, isobutanol, méthanol, méthyl éthyl cétone (MEK), méthyl isobutyl cétone (MIBK), 4-méthyl-2-pentanone, styrène, tétrahydrofurane, acétate de vinyle.

On note que ces composés appartiennent à différentes familles chimiques : alcools, aldéhydes, esters et cétones (solvants polaires), hydrocarbures aromatiques (BTEX), hydrocarbures aliphatiques substitués...

Les COV halogénés (en anglais : Halogenated VOCs)

La présence de substituants halogénures, et le chlore en particulier, affecte fortement les propriétés physiques des COV, et tout particulièrement celles permettant de les analyser. Toutefois le comportement dans les sols reste basé sur une faible solubilité, une faible miscibilité et des propriétés variant avec la masse moléculaire (densité, volatilité).

Quelques exemples de COV halogénés parmi les plus fréquents :

Bromodichlorométhane, bromoforme, bromométhane, tétrachlorure de carbone, chlorodibromométhane, chloroéthane, chloroforme, chlorométhane, chloropropane, cis-1,2-dichloroéthylène, cis-1,3-dichloropropène, dibromométhane, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthène, trichloro-éthylène (tce), 1,2,2-trifluoroéthane (freon 113), 1,1-dichloroéthylène, dichlorométhane, 1,2-dichloro-propane, éthylène dibromide, fluorotrichlorométhane (Fréon 11), hexachloroéthane, chlorure de méthylène, monochlorobenzène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène (PCE), 1,2-trans-dichloro-éthylène, trans-1,3-dichloropropène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthane, chlorure de vinyle.

Certains de ces composés ont une importance majeure dans l'industrie des plastiques, comme monomères.

e) SVOC

Les SVOC (en anglais : **Semi-Volatil Organic Compounds**) forment un groupe de composés organiques défini par les propriétés physiques (volatilité moindre, tension de vapeur inférieure à 5,35 bar) et les protocoles analytiques en résultant (nécessité d'une extraction préalable). Leurs autres propriétés et leur comportement diffèrent peu de ceux des COV. La circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol reste possible mais la volatilisation est bien moindre.

Quelques exemples de SVOC non halogénés parmi les plus fréquents :

Benzidine, acide benzoïque, alcool benzylique, n-bis(2-éthylhexyl) phthalate, butyl benzyl phthalate, dibenzofuranne, di-n-butyl phthalate, di-n-octyl phthalate, diéthyl phthalate, diméthyl phthalate, 4,6-dinitro-2-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol, 1,2-diphénylhydrazine, isophorone, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol, n-nitrosodiméthylamine, n-nitrosodiphénylamine, n-nitrosodi-n-propylamine, phényl naphthalène.

On note que, comme les COV, ces composés appartiennent à différentes familles chimiques : alcools, amines, esters phtaliques, hydrocarbures aromatiques substitués (phénols, anilines), HAP...

Les SVOC halogénés ont des propriétés similaires et au moins une substitution halogénure. La présence de substituants halogénures affecte leurs propriétés physiques et leurs techniques d'analyse. Le comportement dans les sols reste basé sur une faible solubilité, une faible miscibilité et des propriétés variant avec la masse moléculaire (densité, volatilité).

Quelques exemples de SVOC halogénés parmi les plus fréquents :

Bis(2-chloroéthoxy) éther, 1,2-bis(2-chloroéthoxy) éthane, bis(2-chloroéthoxy) méthane, bis(2-chloroéthoxy) phthalate, bis(2-chloroéthyl) éther, bis(2-chloroisopropyl) éther, 4-bromophényl phényl éther, 4-chloroaniline, p-chloro-m-crésol, 2-chloronaphthalène, 2-chlorophénol, 4-chlorophényl phényléther, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 3,3-dichlorobenzidine, 2,4-dichlorophénol, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, hexachlorocyclopentadiène, pentachlorophénol (PCP), tétrachlorophénol, 1,2,4-trichlorobenzène, 2,4,5-trichlorophénol, 2,4,6-trichloro-phénol. Les polychlorobiphényles (PCBs) sont également considérés comme des SVOC.

f) CAV et BTEX

Les CAV (composés aromatiques volatils) forment un groupe de composés aromatiques voisin des COV, défini par les propriétés physiques (forte volatilité) et/ou le comportement hydrochimique (circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol).

On trouve des CAV dans le même type de produits industriels que les COV, et leur impact environnemental potentiel est similaire. Ils s'en distinguent par les propriétés chimiques et toxicologiques.

L'acronyme BTEX est formé des initiales des CAV les plus usuels : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.

g) PEP (propulseurs, explosifs, pyrotechniques)

Ce regroupement correspond aux explosifs et substances militaires (§ 2.2.13).

h) CFC (chlorofluorocarbones)

La famille des chlorofluorocarbones (CFC) comprend un grand nombre d'hydrocarbures aliphatiques halogénés, avec au moins un chlore et un fluor en substitution.

Leurs intéressantes propriétés physiques (solvants, caloporteurs, aérosols) les a fait employer largement jusqu'à leur récente et progressive interdiction, notamment les fréons.

Elle est considérée comme le principal responsable de l'altération de la couche d'ozone terrestre.

2.2.4. Les hydrocarbures ou huiles minérales

a) Définition

Les hydrocarbures, ou huiles minérales selon AFNOR X 31410, regroupent différents produits pétroliers (pétrole brut, pétrole raffiné, kérosène, essences, fuel, lubrifiants, huiles à moteurs). On peut employer aussi le terme d'hydrocarbures paraffiniques.

Cette famille comprend principalement des alcanes (hydrocarbures aliphatiques) constitués de chaînes linéaires ou ramifiées comprenant au minimum cinq atomes de carbone, caractérisés par un point d'ébullition compris dans l'intervalle 35°C - 490°C. Elle contient en proportion parfois significative des hydrocarbures aliphatiques cycliques (cyclanes), des hydrocarbures aromatiques monocycliques (benzène, toluène, xylènes...) ou polycycliques (HAP : ex. benzo (a) pyrène), qui sont traités ci-dessous.

On définit les hydrocarbures des familles de dérivés en fonction de leur utilisation ; ces familles sont basées sur des coupes de raffinage pétrolier ; il est possible de préciser le nombre d'atomes des molécules les composant.

Nombre de Carbones	Volatil	Nom	Utilisation actuelle
C1	Gaz	Méthane	Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C2	Gaz	Ethane	Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C3	Gaz	Propane	GPL
C4	Gaz	Butane	GPL
C5-C7	Oui	Naphtas	Pétrochimie
C5-C10 (1)	Liquide	Essence	Carburants ; solvants
C9-C20 (1)	Liquide	Kérosène Gas-oil	Carburant, chauffage
C12-C20 (1)	Liquide	Huiles	Lubrifiants
C14-C26 (1)	non	Gas-oil lourd	Chauffage, production électrique, moteurs industriels
C20-C40 (2)	non	Goudron	Revêtements routiers et couverture, étanchéité, protection

(1) : (présence d'aromatiques) - (2) : (présence de HAP).

Tabl. 9 - Familles d'hydrocarbures aliphatiques.

Au laboratoire, ils sont généralement dosés globalement (indice hydrocarbures totaux, iHT, ou TPH en anglais), d'où l'appellation impropre mais fréquente d'hydrocarbures totaux pour ce groupe.

b) Origine

Les hydrocarbures sont les constituants de la plupart des mélanges combustibles, carburants et lubrifiants. Leur présence dans un sol contaminé est liée aux industries de raffinage et de transformation, à leur transport, leur stockage et leur distribution. On note des pollutions par les sous-produits rejetés (notamment les huiles usagées).

c) Principales propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des hydrocarbures aliphatiques dans l'eau est variable mais jamais élevée. On note des valeurs de 3 à 30 mg/l (C5-C7), qui chutent (0,07 sur C9, jusqu'à 0,007 pour C12). La plupart des hydrocarbures sont peu miscibles avec l'eau. Ils tendent à former des couches distinctes lorsqu'ils atteignent les nappes phréatiques.

La **densité** des hydrocarbures varie avec la longueur des chaînes carbonées. La **plupart des hydrocarbures (C5 à C26), s'accumuleront sélectivement en surface de la nappe** (densité inférieure à 1) et les hydrocarbures les plus lourds (fuel lourd) s'accumuleront au plancher de celle-ci (densité supérieure à 1).

La **stabilité** des hydrocarbures aliphatiques est assez élevée, leur dégradation dans l'environnement, sous l'effet de la lumière ou des bactéries, étant lente.

Les hydrocarbures aliphatiques sont généralement **peu polaires** (log Kow de l'ordre de 3,5 à 5).

Des valeurs de log Koc proches de 3 sont obtenues pour les n-pentane, heptane, hexane.

La plupart des hydrocarbures légers (C5 à C12) sont **volatils** (point d'ébullition de 40 à 200°C), les plus lourds (C12 à C26) sont volatils ou semi-volatils (point d'ébullition de 200 à 300 °C).

Les hydrocarbures légers (C5 à C10) ont une **viscosité** inférieure à 1 (0,2 à 0,9), les plus lourds (C12 à C26) ont une viscosité qui croît avec la masse (1 à 6).

2.2.5. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques substitués non ou peu polaires (DNAPL et COV)

a) Définition

Ce groupe est défini par sa faible polarité et sa grande stabilité.

Les hydrocarbures aliphatiques halogénés (chlorés, fluorés, bromés, iodés) diffèrent des hydrocarbures non substitués (cf. 2.2.4.) par nombre de propriétés physiques, qui influent sur leur comportement polluant. Ils sont d'ailleurs souvent désignés (cf. 2.2.3.) sous les dénominations de DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquide) ou d'hydrocarbures halogénés volatils (COV), basées sur ces propriétés plutôt que sur leur structure chimique ; on note que ces dénominations comprennent quelques hydrocarbures aromatiques halogénosubstitués, et d'autres types de substituants.

b) Origine

On retrouve ces différentes familles dans nombre de produits industriels : carburants, peintures et vernis, diluants et solvants (travail des métaux et industries mécaniques, traitement de surfaces, industrie du cuir, textile, imprimerie, industrie chimique de base, des colorants et des plastiques, activités utilisant des réfrigérants). Ces composés sont employés sous forme liquide mais diffusent largement vers l'environnement sous forme vapeur. De ce fait, les pollutions ponctuelles (fuites, déversements...) peuvent être accompagnées de pollutions diffuses des sols et/ou des eaux souterraines par infiltration (précipitations, ruissellement, collecte d'eaux pluviales contaminées).

c) *Forme dans le sol et le sous-sol*

Quatre phases peuvent être vecteurs de COV :

- phase gazeuse : les COV sont présents sous forme de vapeur dans la zone non saturée ;
- phase solide : les COV sont adsorbés sur les particules des sols, que ce soit en zone saturée ou non saturée ;
- phase aqueuse : les COV sont dissous dans l'eau interstitielle, que ce soit en zone saturée ou non saturée ;
- phase immiscible : les COV sont présents sous forme d'une phase liquide individualisée (NAPL, en général LNAPL), principalement en zone non saturée.

d) *Propriétés physico-chimiques*

Les variations de **solubilité** sont suffisamment importantes pour que ce groupe soit subdivisé :

- la solubilité des hydrocarbures aliphatiques halogénés dans l'eau est plus élevée que celle des équivalents non halogénés (100 à 10 000 mg/l). La solubilité des hydrocarbures aromatiques halogénés est plus faible, de l'ordre de 1 à 1000 mg/l ;
- les hydrocarbures volatils polaires (alcools, cétones...) et semi-volatils polaires (phénols, notamment) sont souvent très solubles. C'est pourquoi on les étudiera à part (cf. 2.2.6).

La **densité** des COV/VOC et des SVOC est une autre propriété essentielle. Elle peut être supérieure ou inférieure à 1. Les composés les plus volatils sont généralement les moins denses. Les composés halogénés ont généralement une densité supérieure¹ à 1 : c'est pourquoi ce groupe est fréquemment assimilé aux DNAPL.

L'importance de cette propriété pour le comportement des polluants (fig. 4) peut amener à subdiviser le groupe dans son ensemble en fonction de la seule densité : < 1 (LNAPL) et > 1 (DNAPL).

Ces composés sont généralement **stables**, ce qui accroît leur nocivité vis-à-vis de l'environnement. Les composés polaires sont moins stables et plus facilement dégradés.

Les composés de ce groupe sont **apolaires** (aromatiques non substitués), **peu ou moyennement polaires** pour les halogénés² (log Kow de 1 à 3 pour les aliphatiques halogénés, de 2 à 4 pour la plupart des aromatiques halogénés).

¹ de 1,22 pour le dichloréthylène à 1,62 pour le tétrachloréthylène ; de 1,11 pour le chlorobenzène à 1,69 pour le 1,2,3-trichlorobenzène, par exemple.

² Les hydrocarbures aliphatiques halogénés sont moyennement polaires (log Kow de 1 à 3 : 1,48 pour les dichloréthylènes, 2,73 pour le tétrachlorure de carbone, par exemple). Les hydrocarbures aromatiques halogénés sont moyennement à peu polaires (2,18 pour le chlorobenzène, 4,46 pour le 1,2,3-trichlorobenzène, par exemple).

Les valeurs de log Koc pour ce groupe³ varient entre 1.5-2.5 (aliphatiques chlorés) et 2.5-4 (aromatiques).

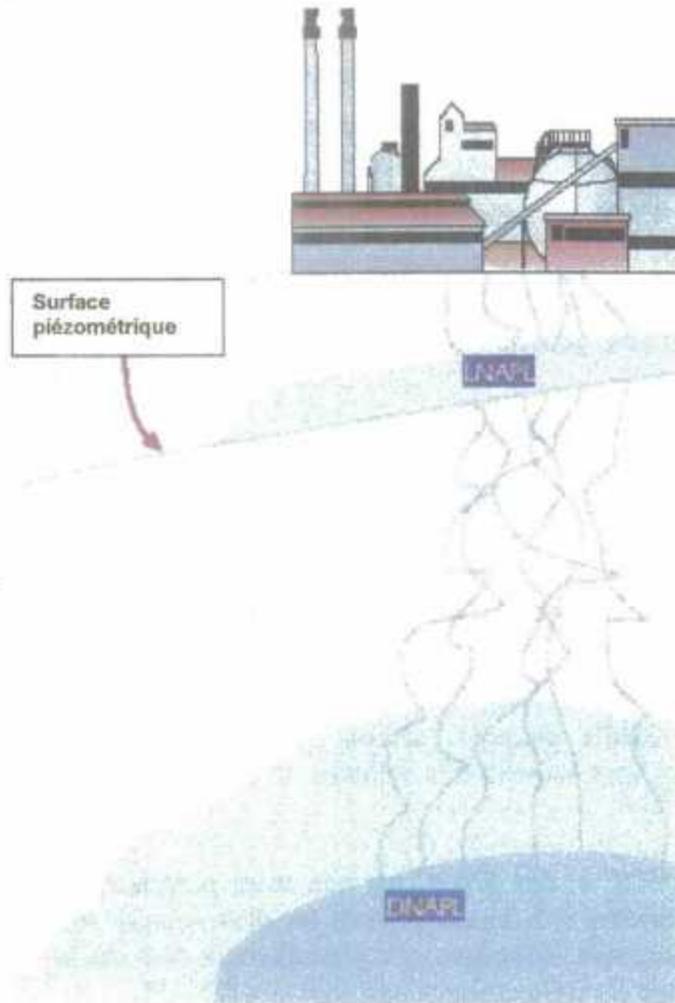


Fig. 4 - Répartition des hydrocarbures légers et denses par rapport à une nappe.

Modifié de US-EPA/SWER (2000).

Les composés de ce groupe sont **volatils** (point d'ébullition des COV⁴ < 300 °C, tension de vapeur supérieure à 0,2 kPa à 20 °C), **semi-volatils** pour les SVOC (molécules les plus lourdes, point d'ébullition supérieur à 250-300 °C). Notons aussi que la substitution par Br ou I produit des dérivés bien moins volatils que leurs homologues chlorés.

³ Les valeurs de log Koc pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés varient entre 1,5 et 2,5 (ex. 1,67 : chloroforme ; 2,56 : tétrachloréthylène), et entre 2,5 et 4 pour les hydrocarbures aromatiques chlorés (ex. 2,52 : chlorobenzène, 3,96 : 1,2,4-trichlorobenzène).

⁴ 50 à 150 °C pour les aliphatiques courants, 130 à 250 °C pour les aromatiques, et tension de vapeur supérieure à 0,1 kPa à 20 °C (250 à 7 500 Pa pour les aliphatiques courants, 100 à 350 Pa pour les aromatiques).

La **viscosité dynamique** de la plupart des hydrocarbures halogénés est de l'ordre de 0,3 à 1,3 cP (très peu visqueux) ; ces composés seront donc souvent fortement mobiles.

e) Comportement

La migration des COV dans le domaine des eaux souterraines se produit principalement selon deux mécanismes :

- leur volatilisation dans la porosité interstitielle au sein de la zone non saturée y produit un panache de COV en phase gazeuse. La migration de ce panache est indépendante du mouvement des eaux souterraines. Elle peut se produire en réponse à l'advection et/ou la diffusion. La migration par advection se produit lorsque l'air présent dans le sol est mis en mouvement sous l'effet de différentiels de pression ou de densité de gaz. La migration par diffusion se produit lorsque les contaminants sont présents dans des zones à forte concentration de vapeur. La volatilisation directe à partir d'une nappe polluée est également susceptible de former un panache de vapeurs de composés à fortes tensions de vapeur, et à fortes solubilités dans l'eau ;
- leur dissolution dans l'eau souterraine peut se produire aussi bien en ZNS qu'en zone saturée, et permettre ensuite leur migration au sein de l'aquifère. Les COV insolubles sont des NAPL (DNAPL ou LNAPL) ;
- les COV insolubles migrent sous forme de phases séparées à la surface des nappes ou des eaux de surface (COV légers ou LNAPL), ou au fond des nappes (COV de densité > 1 ou DNAPL). Ils peuvent tous se fixer aux particules du sol par leur frange capillaire.

2.2.6. Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (CAV ou BTEX)

a) Définition

Les hydrocarbures aromatiques volatils constituent une famille de composés contenant un cycle benzénique C₆, sur lequel se branche une large variété de substituants. On distingue les substituants suivants :

- radicaux hydrocarbures aliphatiques (méthyle, éthyle, etc.), qui forment l'essentiel de ce groupe. Exemple : le toluène, fig. ci-dessous ;
- chlore et autres halogénures, donnant notamment la famille des chlorobenzènes (voir 3.5) ;
- alcool OH, qui forment le groupe des phénols (voir 3.7) ;
- nitrate, qui confère des propriétés explosives (voir 3.12).

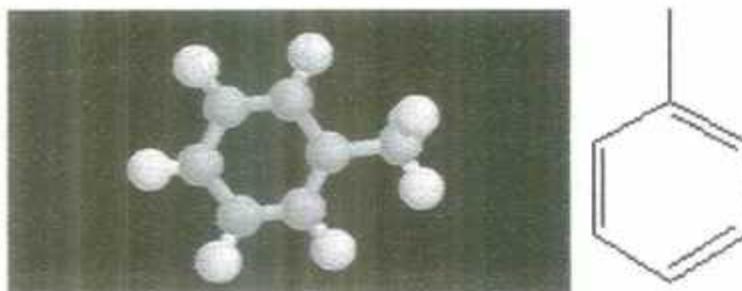


Fig. 5 - Toluène (modèle moléculaire).

b) Origine

Les dérivés pétroliers contiennent naturellement une petite proportion de dérivés benzéniques. Toutefois, les sources les plus importantes d'hydrocarbures aromatiques sont la carbochimie (cokéfaction et carbochimie de synthèse) et la chimie organique de base. Les dérivés benzéniques sont très fréquents dans toute l'industrie chimique de synthèse, l'industrie des plastiques et celle des colorants. Les propriétés solvantes de ces composés expliquent leur utilisation abondante dans l'industrie mécanique, le traitement de surfaces, la plasturgie...

c) Propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des hydrocarbures aromatiques non substitués ou substitués par des radicaux aliphatiques est faible. Les hydrocarbures substitués par des radicaux oxygénés sont plus importants. Ceci entraîne de notables différences de comportement et justifie le traitement des phénols dans un chapitre distinct (3.7).

La **densité** des hydrocarbures aromatiques est en général inférieure à 1, mais elle peut être supérieure à 1 pour les composés les plus substitués.

La stabilité des hydrocarbures aromatiques est en général forte.

Le benzène et les hydrocarbures aromatiques à substitutions aliphatiques sont **non ou peu polaires**. Les hydrocarbures aromatiques à substitutions oxygénées (notamment les phénols) sont polaires.

Les valeurs de log **K_{oc}** des aromatiques les plus courants sont comprises entre 2 et 3.

La plupart des hydrocarbures aromatiques monocycliques sont considérés comme **volatils** (point d'ébullition compris entre 80° et 145°, inférieur à 300° C, et tension de vapeur supérieure à 0.2 kPa à 20° C), sauf certains composés substitués par des radicaux lourds qui devraient être considérés comme semi-volatils.

2.2.7. Les composés phénoliques (phénols et chlorophénols)

a) Définition

Les phénols sont des composés aromatiques hydroxylés comprenant le phénol et ses substitués tels les chlorophénols (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-), les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols ou xylols. D'après les informations disponibles actuellement, la future norme internationale pour les sols ne devrait prendre en considération que les chlorophénols.

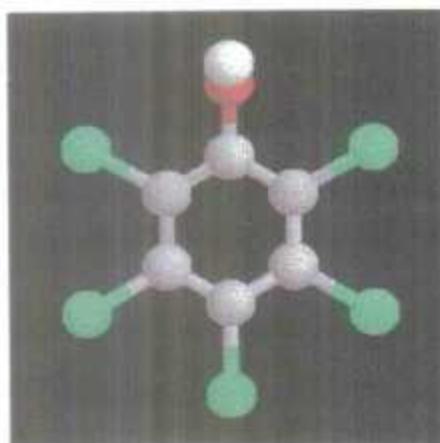


Fig. 6 - 2), 3), 4), 5), 6) - Pentachlorophenol, insecticide, herbicide, traitement des bois.

b) Origine

Les phénols font partie de nombreux procédés industriels comme la fabrication du papier, des plastiques, des colorants ou des produits pharmaceutiques et agrochimiques. Ils sont également présents dans les effluents de raffineries, de cokeries, de pétrochimie... Les phénols proviennent également de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides chlorophénoxyacides ainsi que de transformation de composés organiques naturels comme les lignines, les tanins et les acides humiques. Dans le groupe des chlorophénols, le pentachlorophénol est considéré comme un polluant prioritaire car il a été longtemps utilisé dans le traitement du bois.

c) Propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des phénols est importante : 10 à 100 g/l, ainsi que celle des dichlorophénols. Le pentachlorophénol est peu soluble (14 mg/l).

La **densité** des phénols varie de 1,018 (para-crésol) à près de 2 (pentachlorophénol). Les plus légers peuvent se rencontrer en surnageant sur les eaux de surface ou les nappes, en fonction de leur charge et des effets de tension superficielle.

La **stabilité** des phénols est **variable**.

Les phénols sont plus polaires que les autres dérivés aromatiques (log **Kow** de 1,5 à 2, et de 2 à 5 pour les chlorophénols, peu polaires). Ils sont moins polaires que les alcools, aldéhydes et cétones.

Les phénols présentent des log Koc de 1 à 3, les chlorophénols de 2 à 5.

Les phénols et chlorophénols sont des composés **volatils** : point d'ébullition de l'ordre de 180 à 220 °C, sauf le pentachlorophénol, pE = 310° C.

La **viscosité** des phénols et chlorophénols est plutôt faible (2 à 25 cP).

2.2.8. Les hydrocarbures aliphatiques oxygénés : alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters

a) Définition

Les hydrocarbures aliphatiques porteurs de groupes fonctionnels oxygénés :

- alcool : C-O-H, et aldéhyde,
- cétone : C=O,
- acide : O=C-O-H et ester O=C-O-X,

ont en commun un caractère polaire et une solubilité dans l'eau fortement accrue par rapport aux équivalents non substitués ou halogénés. Les phtalates résultant de l'estérification d'alcools par l'acide phtalique sont rattachés à ce groupe.

b) Origine

L'origine de ces composés est liée à leurs propriétés solvantes (industries des peintures et vernis, diluants, nettoyage à sec, dégraissage des métaux...). Comme les COV halogénés, ils sont employés sous forme liquide mais diffusent largement vers l'environnement sous forme vapeur.

Ils sont également utilisés en grandes quantités par la chimie organique de base ou de spécialités, comme bases de synthèse.

Les phtalates sont utilisés dans les peintures, les laques, les encres, les emballages alimentaires. Ils jouent un rôle important comme plastifiants des résines cellulosiques et vinyliques.

c) Propriétés physico-chimiques

Les propriétés des hydrocarbures aliphatiques oxygénés, pris en tant que groupe, s'apparentent à celles des autres COV, à l'exception de leur **forte solubilité dans l'eau**. Cette solubilité, associée à une forte réactivité organique, les rend **peu stables** dans l'environnement.

Les alcools, aldéhydes, cétones, acides et esters présentent des log Kow compris entre 1 et 2. Ils sont aussi connus sous le nom de **solvants polaires**.

La plupart des alcools et cétones usuels sont considérés comme **très volatils**. Les molécules plus lourdes, et notamment certains esters ou acides, sont semi-volatils.

2.2.9. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

a) Définition

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone.

Seize composés de cette famille sont considérés le plus souvent (par exemple, liste US-EPA) comme représentatifs de ces polluants prioritaires : le naphthalène, l'acénaphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo (a) anthracène, le chrysène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène, le benzo (a) pyrène, le benzo (ghi) pyrène, le dibenzo (ah) anthracène et l'indéno (1,2,3,cd) pyrène. Il existe d'autres HAP comportant sur les noyaux aromatiques des groupements alkyles ou, dans la structure aromatique, des atomes de soufre, azote, oxygène.

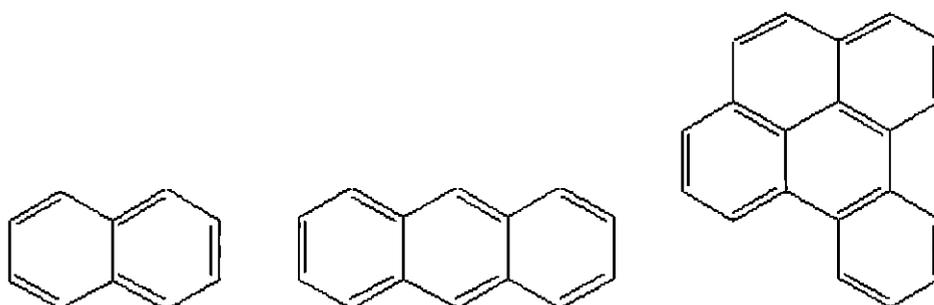


Fig. 7 - Modèles moléculaires simplifiés du naphthalène, de l'anthracène et du benzopyrène.

b) Origine

Les HAP composés de noyaux aromatiques sans chaîne alkylée sont essentiellement d'origine pyrolytique ou proviennent de combustions (moteurs, chauffage...). Ils sont très présents sur les sites de cokéfaction, les usines à gaz et les sites carbochimiques. Toutefois, à côté de cette source majoritaire, les HAP sont également introduits dans l'environnement par contamination par des produits pétroliers (raffinage, transport et pétrochimie, notamment) ou par transformation de précurseurs naturels comme les triterpènes ou les stéroïdes (chimie organique). Les HAP composés de noyaux aromatiques avec des chaînes alkylées ont plutôt de telles origines. L'analyse des différents HAP (identification, séparation chromatographique) permet souvent de connaître l'origine d'une pollution par profils types. Notons enfin que certains HAP peuvent avoir une origine naturelle (ex. : sols des forêts de sapins ou de hêtres autour des lacs, suintements sous-marins, zones constituant des champs pétrolifères).

c) Propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des HAP est faible pour les plus légers (1 à 30 mg/l), voire très faible pour les plus lourds (1 µg/l à 1 mg/l).

Leur **densité** est généralement supérieure à 1, et ils sont **immiscibles** à l'eau.

Les HAP sont généralement **biodégradables** dans les sols, les molécules les plus légères étant les plus rapidement dégradées. Le milieu doit toutefois être suffisamment aérobie. Ils peuvent être fixés par la matière organique du sol.

Les valeurs de log Kow pour les HAP usuels sont comprises entre 3 et 7 (**non polaires ou apolaires**).

Les HAP sont **semi-volatils** (point d'ébullition compris entre 200° et 500° C). Les HAP étant **solides à 20° C**, on ne précisera pas ici leur viscosité à des températures plus élevées.

2.2.10. Les polychlorobiphényles (PCB), polychloroterphényles (PCT), dioxines et furannes

a) Définition

Il existe 209 structures possibles de chlorobiphényles, appelés congénères, dans lesquelles de 1 à 10 atomes de chlore sont liés au groupement biphényle. 132 congénères ont été identifiés dans des spécialités industrielles. Les plus toxiques sont ceux non substitués en position ortho, ils sont qualifiés de « planaires ». Leur teneur en chlore varie de 20 à 60 %. Ils sont présents à l'état de traces sous la forme de mélanges complexes renfermant plusieurs dizaines de congénères. Sur la base de données sur leur persistance, leur toxicité et leur relative ubiquité dans l'environnement, le Bureau Communautaire de Référence a établi en 1982 une liste prioritaire de 7 congénères comprenant :

PCB-28	2,4,4'- trichlorobiphényle	PCB-52	2,2',5,5'- tétrachlorobiphényle
PCB-101	2,2',4,5,5'- pentachlorobiphényle	PCB-118	2,3',4,4',5- pentachlorobiphényle
PCB-138	2,2',3,4,4',5'- hexachlorobiphényle	PCB-153	2,2',4,4',5,5'- hexachlorobiphényle
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'- heptachlorobiphényle		

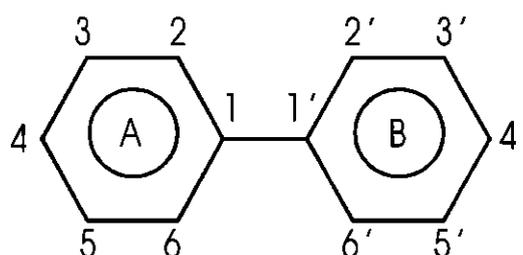


Fig. 8 - Formule générique des PCB (trois à sept atomes de chlore sur les positions 2 à 6, 2' à 6').

Les PCT sont formés de trois noyaux aromatiques (terphényle) sur lesquels sont fixés de 5 à 12 atomes de chlore. On distingue selon le nombre de chlores liés aux noyaux aromatiques huit homologues formant les penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, déca-, undéca-, dodécaterphényles en mélange dans des proportions variables dans les solutions commerciales Aroclor 5460 et Lerepoll 141.

Les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCBB) et les polychlorodibenzofurannes (PCDF) constituent un groupe comprenant 210 composés organiques tricycliques chlorés comprenant 75 dioxines et 135 furannes qu'il est convenu de nommer sous le terme générique de dioxines. Ces composés ont en commun la propriété d'être stables à température élevée, d'être fortement lipophiles, entraînant leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Parmi les 210 dioxines et furannes, 17 congénères sont reconnus comme toxiques (normes NF EN 1948-1 à 3). Ces 17 congénères toxiques n'ont pas tous la même toxicité, le plus toxique étant la 2,3,7,8-TCDD identifiée lors de l'accident chimique de Seveso.

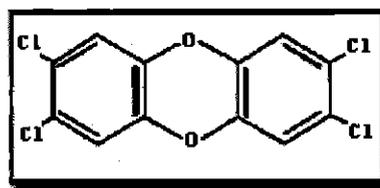


Fig. 9 - Formule de la 2,3,7,8 - tétrachloro-dibenzo-p-dioxine.

b) Origine

Dans l'industrie, les PCB et les PCT sont utilisés comme diélectriques de transformateur et de condensateur, comme fluides caloporteurs et hydrauliques, comme plastifiants, lubrifiants, dans les peintures, les vernis, les encres, les papiers autocopiants, les huiles de coupe...

Ils sont commercialisés sous différentes appellations (Pylène, Aroclor, Clophen, Phénoclor...). Les sources directes de PCB ont pratiquement disparu depuis l'interdiction de leur fabrication en 1986. En revanche, les sources indirectes (apports atmosphériques et apports fluviaux) sont responsables de leur dispersion dans les différents compartiments de l'environnement. Leur combustion en milieu oxydant entraîne la formation de polychlorodibenzofurannes et polychlorodibenzodioxines.

Les dioxines et furannes ne sont généralement pas présents tels quels dans les processus industriels. Ce sont des composés secondaires, générés à partir de molécules organiques au cours de certains processus de combustion ou industriels de haute température tels que l'incinération des déchets, la production cimentière, l'agglomération de minerai, la production d'énergie thermique et le chauffage urbain, l'industrie papetière. Malgré d'importantes précautions prises par les industriels concernés, des rejets de dioxines et furannes sont encore enregistrés. En effet, les teneurs auxquelles ces substances sont susceptibles d'être nocives sont très basses, et les facteurs de concentration dans les chaînes alimentaires sont importants.

La combustion des chlorophénols en milieu oxydant entraîne la formation de polychlorodibenzo-furannes et polychlorodibenzodioxines.

c) Propriétés physico-chimiques

La **solubilité** des PCB est faible à très faible (15 à 0,003 mg/l). Leur **densité** est supérieure à 1 (1,18 à 1,62).

La **stabilité** des PCB est importante. Ils sont éliminés souvent par incinération ou co-combustion ; ces techniques présentent l'inconvénient de produire des dioxines et furannes, que l'on retrouve en sous-produit dans l'environnement.

Le log Kow des PCB usuels est de 3,2 à 7,2 (**non polaires** ou peu polaires). Le log Koc des PCB est de 2,5 à 6,5.

Les PCB sont considérés comme **semi-volatils** (point d'ébullition supérieur à 300 °C : 320 à 400°C).

La **viscosité** des PCB est moyenne à élevée (40 à plus de 200 cP). Toutefois, le congénère Aroclor 1254 est peu visqueux.

2.2.11. Les substances phytosanitaires (pesticides, herbicides)

a) Définition

Les « pesticides » ou substances **phytosanitaires ou agropharmaceutiques** constituent une famille très hétérogène de substances utilisées contre les parasites animaux ou végétaux des cultures, ou pour contrôler sélectivement la croissance des végétaux. Les pesticides sont dispersés dans l'environnement en présence d'agents de formulation.

Traditionnellement, on distingue trois grandes classes de pesticides :

- les herbicides, comprenant les groupes des amides, acides aryloxyalkanoïque, diphenyl-éther, urées, sulfonylurées, triazines, carbamates ;
- les insecticides comprenant le groupe des organophosphorés, carbamates, pyréthroïdes ;
- les insecticides organochlorés et les fongicides comprenant les groupes des azoles, des dithiocarbamates...

Les herbicides représentent la classe économiquement et quantitativement la plus importante. De plus, les herbicides sont davantage persistants dans les sols que les insecticides et les fongicides et génèrent des produits de dégradation stables qui peuvent également présenter une activité biocide. Ces composés, bien que non introduits tels quels dans le sol, constituent des polluants potentiels, par exemple les produits de dégradation de l'atrazine : la déséthylatrazine (DEA) et déisopropylatrazine (DIA). Les pesticides sont la principale source de pollution diffuse dans l'environnement.

La famille des substances phytosanitaires est remarquablement nombreuse, comprenant des milliers de composés aux applications spécifiques : insecticides, fongicides, herbicides, acaricides, nématocides, raticides, herbicides, défoliants.

Les pesticides les plus courants sont : l'aldrine, les BHC-alpha, -beta, -delta, -gamma chlordane, les 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, la dieldrine, les Endosulfan I et II et le sulfate, l'endrine et son aldéhyde, l'Ethion, l'éthyl parathion, l'heptachlore et son époxyde, le malathion, le méthylparathion, le parathion et le toxaphène.
--

b) Origine

L'origine des substances phytosanitaires se trouve bien sûr dans les activités agricoles, mais aussi non agricoles, comme le désherbage des réseaux routiers et ferrés, ou l'entretien des espaces verts et jardins. Il s'agit de pollutions diffuses, sauf dans le cas des industries chimiques produisant ces composés, ou des accidents liés à leur stockage ou à leur transport.

c) Propriétés physico-chimiques

La plupart des substances phytosanitaires sont **solubles à très solubles** dans l'eau. Leur **stabilité** est très variable, mais on note une forte tendance à la dégradation spontanée sous forme d'autres espèces organiques. Certaines de ces espèces gardent des propriétés voisines des substances du groupe, et l'on peut parler de dérivés secondaires (filiation).

2.2.12. Les substances tensio-actives

a) Définition

Ces composés pourraient chimiquement être rattachés à la famille des hydrocarbures aliphatiques oxygénés (O) ; toutefois leurs effets sur l'environnement sont distincts en raison de leurs propriétés en solution.

On distingue les agents de surface anioniques, non ioniques et cationiques. Les agents de surface anioniques comprennent des alkylbenzènes sulfonates à chaîne ramifiée résistants, peu biodégradables, des alkylsulfates et des alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire (ABS) biodégradables.

Les agents de surface non ioniques, synthétisés par addition d'alcools ou d'alkylphénols sur un nombre variable de motifs d'oxyde d'éthylène ; ils sont biodégradables d'autant plus facilement que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène sur lesquelles s'est réalisée l'addition est plus élevé. Ces composés sont actuellement analysés de manière globale par des méthodes spectrophotométriques. Toutefois leur toxicité variable implique, dans le futur, qu'ils soient identifiés séparément de manière fiable.

Les agents de surface cationiques comprennent essentiellement des dérivés d'ammoniums quaternaires et des chlorhydrates d'hydroxylamine.

b) Origine

Ces produits sont employés en quantités importantes pour le nettoyage industriel et domestique (industrie textile, industries métallurgiques, cosmétologiques et pharmaceutiques), les produits ménagers.

c) Propriétés

Les tensio-actifs sont des composés solubles, comme les hydrocarbures aliphatiques oxygénés qui, en outre, ont sur l'eau des propriétés mouillantes. Ceci affecte de façon importante leur mobilité, et surtout celle des autres substances polluantes. La fixation de nombreux composés sur la matière organique, et donc leur cinétique de transfert, est sensiblement affectée par la présence et la concentration des tensio-actifs.

2.2.13. Les substances chimiques à usage militaire et les explosifs

a) Définition

Ces substances comprennent des substances énergétiques, connues en anglais sous le sigle PEP (propellants, explosives, and pyrotechnics), et des substances hautement toxiques.

Substances énergétiques : elles sont susceptibles d'exploser ou de produire un fort débit d'énergie, lorsqu'elles sont présentes en quantité suffisante et soumises à un amorçage (température élevée, friction, choc mécanique, électrique ou électrostatique, déséquilibre chimique...).

Les explosifs ne se trouvent pas comme polluants, excepté sur leurs sites de fabrication ou de stockage. Des précautions particulières doivent être prises lors des investigations.

Les principaux composés de cette famille sont : Hexogène ; 1,3-dinitrotoluène ; 2-nitrotoluène ; 2,6-dinitrotoluène ; 2-amino,4-nitrotoluène ; 2-amino,4,6-dinitrotoluène ; 1,3,5-trinitrobenzène (TNB) et les dinitrobenzènes (DNB) ; 3-nitrotoluène ; 2,4- et 2,6-dinitrotoluène (DNT) ; 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) ; 2-amino-6-nitrotoluène, les picrates (sels de l'acide picrique) et les autres aromatiques nitrés ; perchlorate d'ammonium, (AP) nitroglycérine, nitrocellulose, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), octahydro-1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétraocine(HMX), 2,4,6-trinitrophényl méthyl-nitramine (Tetryl).

b) Origine

Les substances chimiques à usage militaire et les explosifs se rencontrent principalement sur les anciens terrains militaires (stockage, résidus de combat) ; les sites où sont utilisés des explosifs (mines, carrières, tunnels...) ; ainsi que sur les sites de production : industries de l'armement, des poudres et des explosifs.

2.2.14. Synthèse graphique du comportement par familles

La figure 10 présente, de manière schématique, le comportement des principales familles de polluants organiques évoqués ci-dessus. Elle permet d'illustrer l'influence des propriétés intrinsèques des polluants (solubilité, volatilité, poids volumique, etc.) sur le comportement dans le sous-sol.

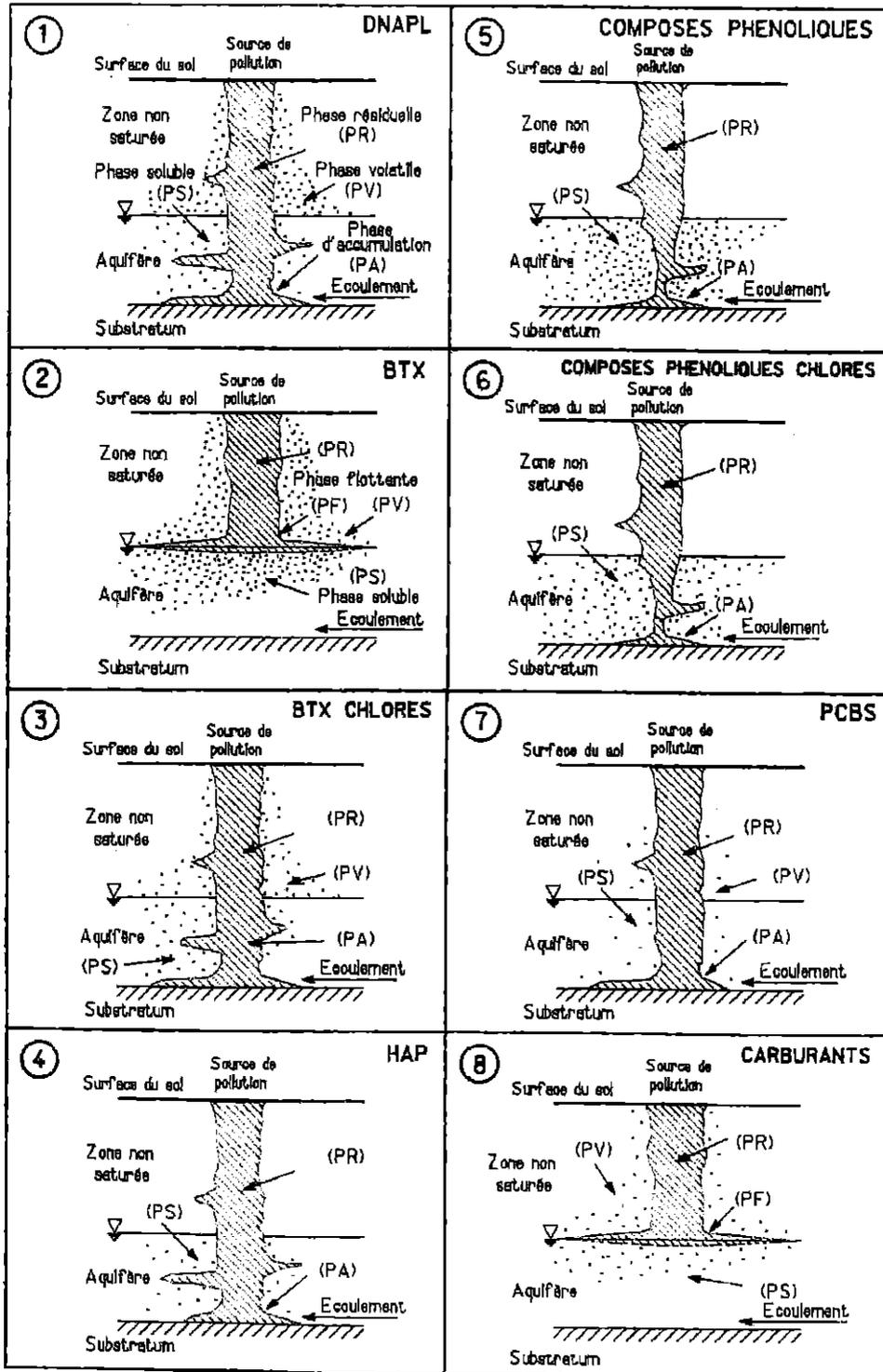


Fig. 10 - Schéma du comportement des polluants organiques par familles (Pellet, 1994).

3. Processus qui influencent l'évolution de la pollution

Dans ce chapitre on examinera

- quel est le rôle joué par la nature du milieu sur les processus qui influencent l'évolution de la pollution (3.1) ;
- quels sont les processus physiques et/ou chimiques qui, dans une phase donnée (eau ou phase non aqueuse), déterminent le transport d'un polluant et l'évolution du panache de pollution (3.2) ;
- quels sont les processus physiques et/ou chimiques qui, au contact entre cette phase liquide et les solides environnants, déterminent la répartition du polluant entre phase liquide et solide (3.3).

Les définitions précises et les modes de calcul ne sont pas précisés ici afin de faciliter la lecture. Ces éléments sont reportés en annexe (A3 et A4).

Tout au long du trajet du polluant de la surface vers les nappes, des processus physiques et chimiques d'intensité variable selon la nature des milieux traversés et les caractéristiques du polluant contribueront à réduire les niveaux de concentration initiaux.

3.1. FACTEURS LIÉS À LA NATURE DU SOL ET DU SOUS-SOL

3.1.1. Les milieux traversés

Selon qu'on aborde la question du point de vue du géologue ou de l'hydrogéologue, on définira deux coupures distinctes :

- le sol et le sous-sol, pour le premier, distingués par l'état physique des formations ;
- la zone non saturée et la zone saturée, pour le second, par référence à la position du toit de la nappe la plus superficielle.

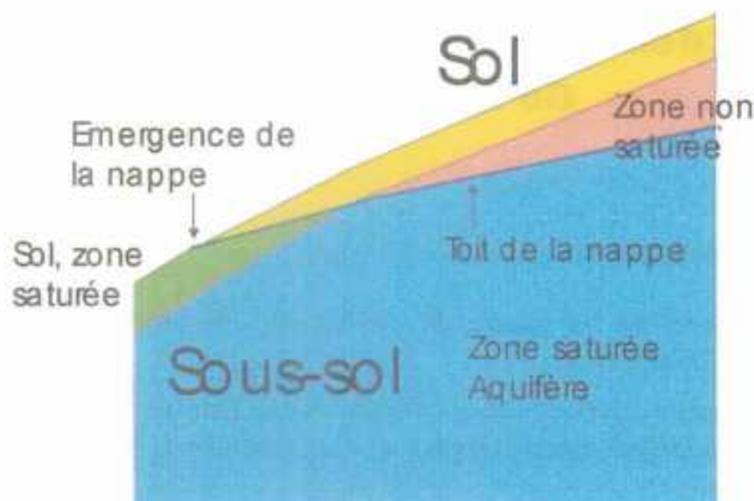


Fig. 11 - Relations entre sol, sous-sol, zone non saturée et zone saturée.

Si ce toit se situe dans le sous-sol, le sol sera situé dans la zone non saturée (ZNS), et il existera des horizons du sous-sol appartenant à la ZNS. Si ce toit est superficiel (nappe affleurante, zone marécageuse, etc.), tout ou partie du sol appartient à la zone saturée.

3.1.2. Le sol

a) Définition

Le sol est la couche la plus superficielle de la géosphère, il repose sur le sous-sol rocheux. Un sol est un milieu hétérogène, polyphasé, dispersé et poreux. C'est le substrat habituel de la croissance des plantes. Ses principaux constituants sont rappelés en ann. 2.1.

Sol : Couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes (selon le projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols).

- Ce projet de norme rappelle aussi que « dans le contexte de la protection du sol, il faut prêter attention au sol superficiel, au sous-sol et aux couches plus profondes, et aux gîtes minéraux associés à l'eau souterraine. Il faut aussi faire attention aux matériaux d'origine anthropique introduits dans ou sur le sol, comme les déchets domestiques ou industriels, les boues, les boues de curage de cours d'eau et les résidus miniers. Ceux-ci sont importants, parce qu'ils peuvent influencer certaines fonctions du sol et constituer une source de substances dangereuses pour le sol et affecter les sols naturels voisins. Les processus pédologiques peuvent, en temps et lieu, intervenir dans ces matériaux anthropiques de la même manière que dans la roche mère naturelle et les dépôts de surface ».

Sol, sens pédologique : partie des formations naturelles superficielles soumises aux processus pédologiques et subissant des évolutions plus ou moins importantes dans la composition chimique et la constitution minéralogique ; le type de sol qui va progressivement prendre naissance dépendra (1) de la nature de la roche mère de départ (conditions lithologiques), (2) de la nature des réactifs d'attaque (conditions physico-chimiques), (3) de la valeur des paramètres réglant l'équilibre thermodynamique (conditions thermohydriques).

Sol, sens hydrogéologique : Partie des formations pédologiques et lithologiques comprises entre la surface et le niveau de la nappe phréatique (zone non saturée), dont les fonctions ou l'utilisation sont susceptibles d'être affectées, de façon négative, du fait de l'apport de substances ou polluants dangereux.

D'après le glossaire ESR (BRGM, 2000), annexe 11.

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échanges avec les plantes, évaporation...) et avec l'eau souterraine (nappes).

b) Propriétés

Les propriétés du sol influant sur le transfert des contaminants vers les nappes sont la porosité, la texture, la composition chimico-minéralogique, l'acidité, l'état rédox et la teneur en matière organique.

Contrairement à celle d'un aquifère, la **porosité du sol n'est pas saturée par l'eau**, elle contient de l'air dont l'oxygène est utilisé par les racines et l'activité microbienne. L'objectif de l'irrigation et du drainage des sols est le maintien de l'équilibre eau-air. Un déficit d'oxygène entraîne des réactions anaérobies dégradant certaines substances en sous-produits potentiellement toxiques. Un déficit d'eau, outre ses conséquences sur le dessèchement des plantes, entraîne un déficit d'apports minéraux.

La **texture du sol** peut être décrite qualitativement, en fonction de son aspect (graveleux ou fin), ou quantitativement, à partir des proportions de particules minérales plus ou moins grossières, sans tenir compte de la matière organique présente (tableau en ann. 2). Les propriétés agricoles du sol dépendent largement de cette texture :

- un sol grossier et sableux sera peu compact, bien aéré et facile à cultiver ; il sera bien drainé mais retiendra peu l'eau, qui y circulera rapidement ;
- tandis qu'un sol fin ou argileux retiendra beaucoup d'eau, deviendra plastique et collant humide, puis compact et dur en séchant. On parle de sol « lourd » même si sa densité est en fait souvent moindre.

La **composition chimico-minéralogique**, et notamment la richesse relative en **minéraux argileux**, influe fortement sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants apportés par infiltration. Elle contribue aussi à déterminer son climat chimique et la disponibilité de **colloïdes**.

L'**acidité** du sol et son **état rédox** sont les deux paramètres physico-chimiques qui influent le plus sur la spéciation des polluants. Ils influent donc indirectement sur la mobilité de ceux-ci.

La teneur en **matière organique** joue un rôle à la fois sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants, sur le climat chimique, la disponibilité de **colloïdes** et sur les réactions biochimiques amenant à leur dégradation.

Le comportement d'un sol face à une infiltration de polluants sera affecté par ces propriétés. Il sera donc nécessaire de caractériser le sol pour prévoir ou comprendre le comportement des polluants et les conséquences possibles de la pollution.

3.1.3. Le sous-sol

a) Définition

Le sous-sol comprend les autres couches de la géosphère, mais on ne s'intéressera ici qu'au sous-sol rocheux contenant une nappe d'eau (appelé aquifère, voir § 3.1.4 et 3.1.6) et au sous-sol rocheux compris entre les aquifères et le sol.

b) Principaux constituants

Les constituants du sous-sol sont les roches, sous leur forme initiale ou sous forme de produits d'altération. L'épaisseur de la **zone d'altération** est extrêmement variable. Elle peut être nulle ou peut atteindre plusieurs dizaines de mètres. Les roches « fraîches » non altérées sont reportées sur les cartes géologiques, que l'on consultera pour connaître la nature du sous-sol en un point donné. Les cartes disponibles en France ont une échelle de 1/50 000, ce qui ne permet pas d'y représenter les couches ou formations rocheuses de faible extension (moins de 250 m). Ceci peut expliquer des anomalies rencontrées lors des sondages de reconnaissance.

Les principaux types de roches se rencontrant sont présentés en annexe 2. On se contentera ici de distinguer entre roches sédimentaires (milieux poreux)⁵ et roches cristallines (milieux fracturés).

c) Propriétés

Les propriétés du sous-sol influant sur le transfert des contaminants vers les nappes sont **la porosité, l'hétérogénéité, la fracturation et les discontinuités** créant des voies de circulation préférentielle.

Tous les types de roches ne sont pas susceptibles de recevoir des eaux souterraines et de constituer des aquifères où l'eau soit mobilisable. Cette propriété dépend de la **porosité** et de la **perméabilité** de la roche. Les sables, calcaires et grès constituent la majorité des aquifères. Les roches peu poreuses ou perméables, telles que argiles, marnes et la plupart des roches cristallines, constituent rarement des aquifères.

Lorsque la plupart des roches constituant le sous-sol sont peu poreuses ou perméables, les eaux souterraines ne constituent pas des nappes homogènes, mais suivent le **réseau de fracturation**. On parle alors de milieu fracturé ou fissuré. C'est très souvent le cas dans les régions formées de roches cristallines.

De ces propriétés intrinsèques dérivent les propriétés hydrauliques d'une roche : **perméabilité, conductivité, gradient hydraulique**.

⁵ Parmi ces roches figure le cas particulier des milieux karstiques, lié à d'épais niveaux calcaires à cavités.

3.1.4. Principaux types de milieux souterrains

Qu'il s'agisse d'une pollution diffuse de type agricole (nitrates par exemple) ou d'une pollution accidentelle (déversement d'hydrocarbures...), le schéma général de contamination des eaux est le même : le point de départ est la surface du sol puis le transit vertical dans la zone dite non saturée (ZNS) surplombant la nappe, l'arrivée à la nappe puis le cheminement sub-horizontale du polluant dans celle-ci avec étalement progressif du panache de pollution (beaucoup plus prononcé suivant la direction de l'écoulement). Ce schéma très général de contamination des eaux est illustré par la figure ci-dessous.

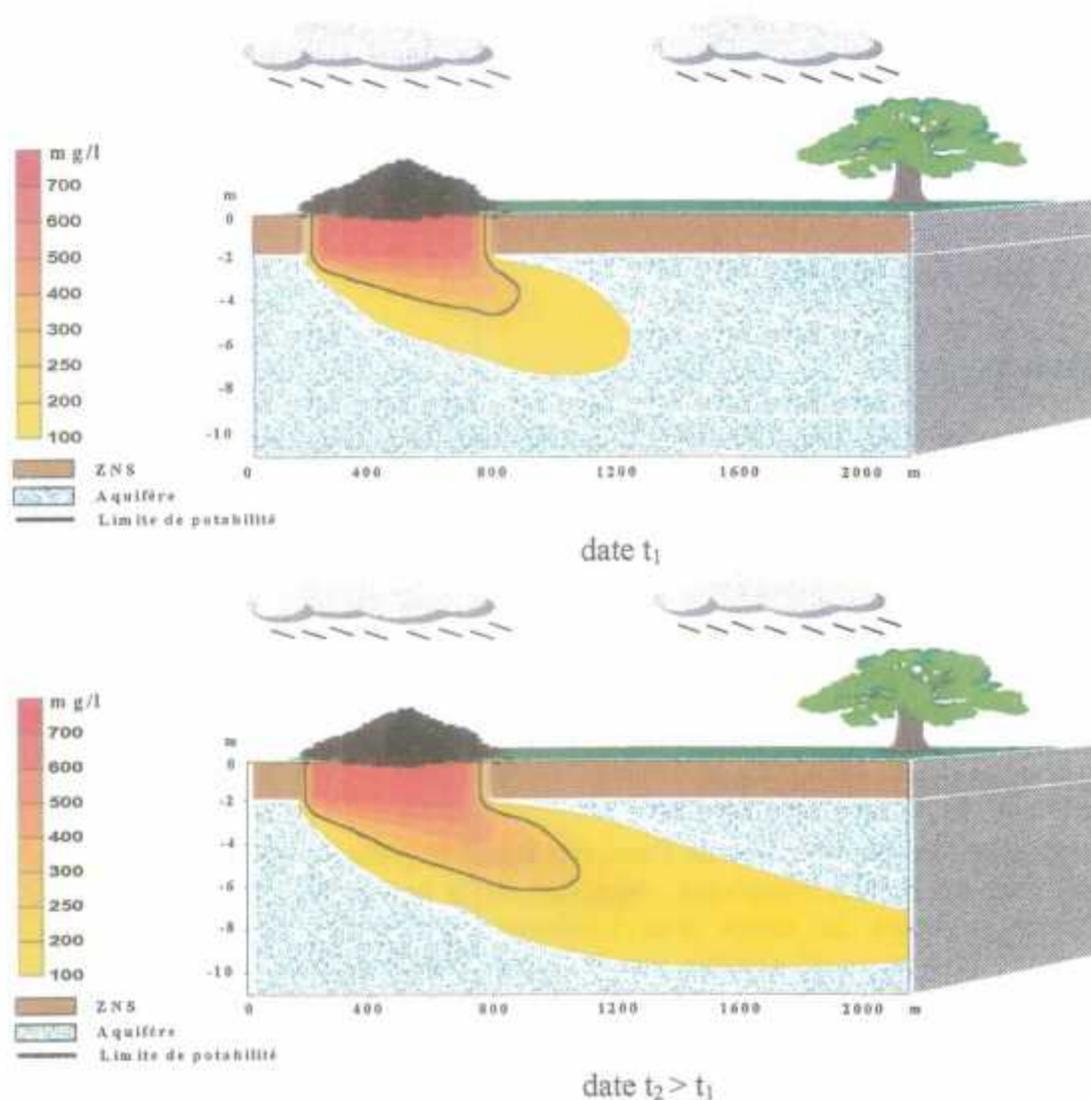


Fig. 12 - Exemple de l'évolution d'un panache de pollution à l'aval d'une décharge (modélisation numérique en coupe verticale réalisée avec logiciel MARTHE du BRGM).

Sous la zone non saturée, on peut rencontrer trois grands types de milieux souterrains pouvant contenir des nappes, plus ou moins vulnérables à une pollution suivant leur profondeur et le degré de fissuration de la zone non saturée. Le cas des nappes captives, protégées par des couvertures très peu perméables (les éponges) qui les rendent moins vulnérables à la pollution⁶, ne sera pas abordé dans ce guide. Dans tout ce qui suit, il ne sera donc question que de nappes libres.

La nature même des milieux traversés déterminera le comportement à grande échelle du transport, en particulier les trajectoires suivies et les ordres de grandeur des vitesses de propagation suivant ces trajectoires. Les grands traits de ces différents milieux dicteront le comportement « en grand » des polluants. En sus, des paramètres physiques du sol et du sous-sol interviennent dans le processus de transport. Ainsi, selon qu'il s'agisse de la zone non saturée, d'un milieu poreux saturé en eau, d'un milieu fissuré de socle ou d'un milieu karstique, les caractéristiques de la migration et les méthodes mises en œuvre pour décrire et prévoir le devenir de la migration seront différentes.

3.1.5. La zone non saturée

a) Définition

La zone non saturée comprend l'ensemble des niveaux du sous-sol et du sol situés au-dessus de la nappe. Ces niveaux sont dits « non saturés » car leur porosité ne contient pas seulement de l'eau, mais également de l'air.

b) Propriétés

Première étape du parcours, elle est caractérisée par la grande **complexité des processus physico-chimiques** agissant sur le polluant en particulier dans la zone racinaire (les 30 à 40 premiers centimètres du sol) où se déroule une part importante des processus chimiques et biochimiques.

Dans cette zone, les mouvements de l'eau véhiculant le polluant (pour une pollution miscible) sont eux-mêmes complexes, dépendant de la **teneur en eau**. Celle-ci varie continûment au cours du temps sous l'influence des cycles pluviométriques et d'infiltration. Ils sont aussi affectés par le degré d'**hétérogénéité et le degré de fissuration de la ZNS**, ce qui déterminera la plus ou moins grande rapidité de la propagation du polluant jusqu'à la nappe.

⁶ Néanmoins, des pompages intensifs dans une nappe captive, peuvent accélérer les phénomènes de drainance et les échanges avec une nappe libre située au-dessus de l'éponge et donc attirer des éléments indésirables.

3.1.6. La zone saturée

a) Définition

Sous la zone non saturée, on peut rencontrer trois grands types de milieux souterrains pouvant contenir des nappes, plus ou moins vulnérables à une pollution suivant leur profondeur et le degré de fissuration de la zone non saturée :

- les milieux poreux ;
- les milieux fissurés ;
- les milieux karstiques.

b) Les milieux poreux

A l'échelle macroscopique, le milieu poreux peut être considéré comme un milieu continu : on n'y distingue pas de cheminements individuels nettement différenciés.

Les aquifères des grands bassins sédimentaires et les nappes alluviales se rattachent à cette catégorie.

Par rapport aux deux autres milieux, fissurés et karstiques, c'est celui qui se prête le mieux à une modélisation. Néanmoins, les milieux poreux aquifères se caractérisent par la variabilité de leurs paramètres descriptifs (perméabilité, porosité...) et cette variabilité est plutôt la règle que l'exception. Comme pour la zone non saturée, le problème de la caractérisation à grande échelle des écoulements se pose à l'aide de paramètres moyens représentatifs.

c) Les milieux fissurés

Ces milieux sont constitués par un réseau de fractures non totalement interconnectées et dont l'organisation spatiale (densité, orientation, géométrie) caractérise le réservoir aquifère. Leur étude est rendue difficile en raison du peu d'informations disponibles pour en restituer une image. La fracturation d'un massif rocheux est, en effet, appréhendée à partir de données ponctuelles de surface, de sondages ou de galeries.

La modélisation d'un milieu fissuré fait appel à une démarche probabiliste présentée en annexe 2.

Une pollution qui se développe dans un tel milieu sera difficile à suivre en termes de cheminement et de concentrations et ce, d'autant plus que le réseau de fractures se double d'une porosité de matrice, susceptible d'être elle-même envahie par le polluant.

d) Les milieux karstiques

Les aquifères karstiques sont des milieux très particuliers où l'eau circule dans des cavités laissées par la dissolution de la roche, variant depuis un ensemble de fractures à peine élargies (et donc hydrauliquement apparentés aux milieux fissurés) jusqu'à ceux caractérisés par un véritable réseau de drainage pouvant aller jusqu'à la rivière souterraine. Pour obtenir une information sur la structure du réseau karstique on utilise des traceurs artificiels, mais la prévision du devenir d'un polluant dans un tel milieu s'avère souvent difficile en raison de l'ignorance de la structure du réseau souterrain et des voies de cheminement. Le cas des réseaux karstiques nécessite une approche spécifique et ne sera pas envisagé dans le présent guide.

e) Notion de milieu poreux équivalent et limitations

La distinction entre milieu poreux et milieu fissuré est relative selon l'échelle à laquelle on se place. Ainsi, à partir d'une certaine échelle, un milieu fissuré pourra se comporter hydrauliquement comme un milieu poreux, à condition que le nombre de fissures interconnectées soit suffisamment important : il est alors possible de modéliser un tel milieu comme s'il s'agissait d'un milieu poreux. On parle de milieu poreux équivalent.

Mais cette notion d'équivalence est relative aux flux d'eau échangés et pour des problèmes de pollution faisant intervenir la vitesse réelle de déplacement et les trajectoires bien individualisés, il sera nécessaire, en particulier dans une modélisation, de prendre en compte le caractère discontinu du milieu. En effet, contrairement au milieu poreux où les directions d'écoulement sont déterminées par les conditions imposées aux frontières et par le champ de perméabilité, dans un milieu fissuré, les écoulements locaux sont d'abord contrôlés par le réseau de fractures, leur géométrie, leur degré d'interconnexion, et les trajectoires dans un tel milieu peuvent différer notablement de celles prédites par un modèle traitant ce milieu comme un milieu poreux équivalent.

3.2. CARACTÉRISTIQUES HYDRAULIQUES DU MILIEU

3.2.1. Généralités

Le transport d'un polluant est indissociable de l'écoulement du fluide qui le véhicule (eau pour une pollution miscible et phase non aqueuse). Le devenir d'une pollution est donc sous la dépendance des lois et des paramètres descriptifs de l'écoulement de la phase fluide.

Ces lois, variables et paramètres, en particulier la loi de Darcy et la perméabilité, revêtent des formes différentes selon le nombre de phases et selon que l'on étudie la pollution dans la zone non saturée (sous-entendu partiellement en eau) ou dans la nappe.

Dans ce qui suit, on rappelle donc quelles sont les grandeurs hydrodynamiques (variables et paramètres) dont la connaissance est nécessaire pour prévoir l'évolution

d'une pollution en distinguant le cas des polluants miscibles à l'eau (une seule phase à considérer : la phase eau) de celui des polluants non miscibles (deux ou plus de deux phases à considérer suivant les cas).

3.2.2. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas des nappes

a) Charge hydraulique, loi de Darcy , temps de parcours

La variable descriptive des écoulements est la **charge hydraulique**, somme d'un terme de pression et d'un terme gravitaire. Dans le cas d'une nappe libre, la charge est égale à la cote de l'eau dans un piézomètre calculée par rapport à un plan de référence (en général, le substratum de l'aquifère).

Des mesures synchrones (autant que possible) faites à partir d'un réseau de piézomètres captant une nappe permettent d'établir la carte piézométrique de cette nappe à la date des mesures.

Une telle carte, si elle est suffisamment précise et si les fluctuations de niveau de la nappe ne sont pas trop importantes, fournira une indication sur la direction probable que suivra le polluant une fois dans la nappe. Si l'on dispose par ailleurs d'une valeur ou d'une estimation probable de perméabilité, il est possible d'**évaluer le temps que mettrait une particule de polluant se déplaçant à la vitesse moyenne de l'eau pour parvenir à un point donné** de sa trajectoire estimée.

Pour cette évaluation, on utilise la **loi de Darcy** qui relie le flux d'eau passant au travers d'une section de la nappe à la perméabilité du milieu et au gradient de charge.

La **vitesse de Darcy** est en fait une vitesse fictive, calculée comme si toute la section était offerte à l'écoulement. Pour obtenir la vitesse réelle, il faut tenir compte de la section à travers laquelle l'eau passe réellement. Le rapport de cette section réelle à la section totale définit une porosité appelée **porosité cinématique**. **Le temps de parcours (à la vitesse moyenne de l'eau) est directement proportionnel à la porosité cinématique** et il est nécessaire d'approcher au mieux ce paramètre important du transport.

b) Perméabilité

La **perméabilité** n'est pas une grandeur caractérisant seulement le milieu : elle dépend aussi du fluide considéré, de sa densité et de sa viscosité. Elle est fonction de la perméabilité intrinsèque, caractéristique du milieu poreux et indépendante du fluide, et à travers la masse volumique et la viscosité, des conditions de température et de minéralisation de l'eau.

3.2.3. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas de la zone non saturée

a) Généralités

Dans ce cas, deux phases occupent l'espace poral : l'air et la phase aqueuse. On considère que le seul fluide en déplacement est l'eau (transportant le polluant), et que l'air est immobile et à la pression atmosphérique. Les paramètres d'un tel milieu sont fonction de sa teneur en eau, variable dans le temps et dans l'espace.

b) Pression capillaire et succion

Pour traduire l'existence de forces capillaires dans un matériau non saturé on introduit la notion de **pression capillaire**, souvent exprimée sous la forme d'une **hauteur d'eau équivalente**. Dans la zone non saturée, la pression de l'eau est une grandeur négative. Sous forme positive, on l'appelle **succion**.

Dans la zone non saturée, pression et teneur en eau sont deux grandeurs qui dépendent l'une de l'autre et la relation de dépendance est une caractéristique spécifique du sol. Les forces capillaires dépendent en effet de l'organisation de l'espace poral du sol (structure du sol) et de la surface spécifique de ses particules constitutives (texture du sol).

Pour des succions élevées, la teneur en eau est plus forte dans un sol à texture fine (argileux par exemple) que dans un sol à texture grossière (sableux par exemple) et la décroissance de la succion, lorsque la teneur en eau augmente, est beaucoup plus progressive avec le premier type de sol qu'avec le second, comme l'illustre le schéma ci-dessous :

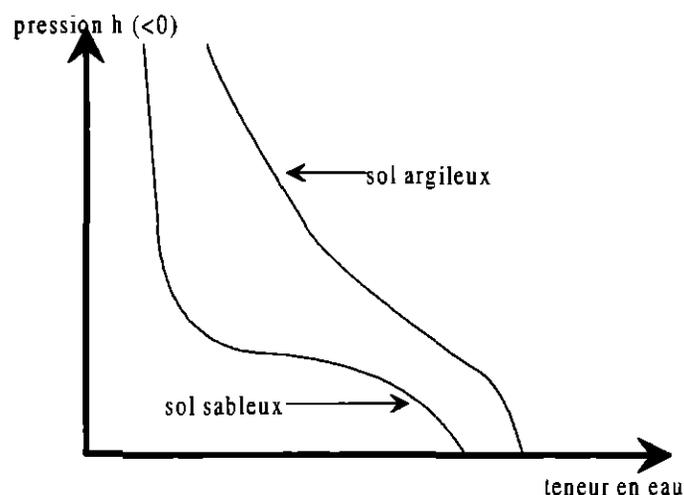


Fig. 13 - Relation entre pression et texture du sol dans la ZNS.

3.2.4. Milieu poreux saturé par plusieurs phases (pollution non miscible)

Les variables utilisées pour décrire les écoulements sont dans ce cas **les pressions dans chaque phase et les saturations**. Les pressions de chacun des fluides présents sont souvent exprimées en hauteur d'eau équivalente. Dans un volume de terrain de porosité donnée, la saturation de chaque fluide est le rapport du volume occupé par ce fluide au volume des pores.

A l'interface entre deux fluides non miscibles, il existe une différence de pression appelée **pression capillaire**. Par convention, la différence de pression s'écrit entre le fluide non mouillant et le fluide mouillant occupant préférentiellement les parois des pores. Cette pression capillaire est une **fonction de la saturation en fluide mouillant**.

On introduit, dans le cas d'un système d'écoulements à plusieurs fluides, la notion de **perméabilité relative** pour tenir compte de l'influence mutuelle de ces fluides sur la perméabilité.

3.2.5. Mécanismes physiques affectant le transport

Les chapitres précédents étaient consacrés aux variables, paramètres et lois de comportement régissant les **écoulements** d'un ou de plusieurs fluides en milieu poreux saturé ou non.

Dans ce chapitre, on examinera quels sont les mécanismes physiques qui, dans une phase liquide donnée (eau ou phase non aqueuse), déterminent le **transport** d'un polluant et l'évolution du panache de pollution. Pour simplifier, il sera uniquement question des nappes mais les mêmes mécanismes de transport s'appliquent aussi dans la zone non saturée et aux pollutions non miscibles. Certains mécanismes présentés ici sont détaillés en annexe 3.

a) Principaux mécanismes du transport de masse

La propagation d'éléments dissous dans une nappe est sous la dépendance des principaux mécanismes suivants :

- 1) La **convection**, qui est l'entraînement de l'élément à la vitesse moyenne de l'eau.
- 2) La **dispersion**, qui provoque l'étalement du nuage de pollution sous l'effet de l'hétérogénéité du milieu.
- 3) les **échanges avec la phase solide et la phase eau immobile**. Ces échanges induisent un retard à l'avancement du polluant et atténuent les teneurs. Les mécanismes régissant ces échanges sont présentés en 0.
- 4) la **dégradation** ou la **biodégradation** pour certains éléments et, pour les radionucléides, la **décroissance radioactive**. Ces mécanismes provoquent une

diminution de la concentration en élément polluant initial durant le trajet, avec éventuellement l'apparition d'éléments dérivés (filiation chimique, biochimique ou radioactive).

b) Convection et temps de parcours

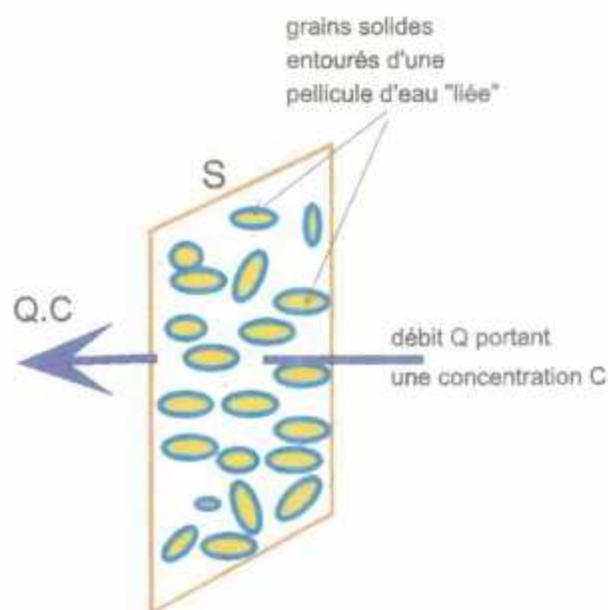
Un flux d'eau Q (en m^3/s) passant au travers d'une section S de milieu poreux véhicule une concentration C (en kg/m^3). Par définition, le flux de masse par convection au travers de la section S est le produit du débit Q par la concentration C :

$$\Phi_{conv} = Q.C \text{ [kg/s]}$$

L'évaluation du transport par convection fait appel à différentes notions :

• Porosité cinématique

La section réelle S_r au travers de laquelle le flux d'éléments dissous passe est inférieure à la section géométrique S car il faut tenir compte de l'existence des grains solides et d'une fraction d'eau dite « immobile » qui ne participe pas à l'écoulement. On définit donc une porosité dite cinématique qui correspond à la fraction d'eau mobile dans le milieu poreux, et qui est bien sûr inférieure à la porosité totale ; c'est le rapport de la section réelle d'écoulement à la section totale :



FLUX DE CONVECTION
(en kg /unité de temps) :

$$\Phi_c = Q.C = (\omega_c.S)u.C$$

Q est le flux d'eau traversant la section S (en m^3 /unité de temps)

C est la concentration (en kg/m^3)

ω_c est la porosité cinématique

u est la vitesse de l'eau (en m/s)

Fig. 14 - Flux de masse par convection au travers d'une section S de milieu poreux.

- **Vitesse réelle**

La section réellement offerte au passage de l'eau est donc :

$$S_r = \omega_c \cdot S$$

et la vitesse de l'eau dans cette section S , appelée vitesse réelle, est alors :

$$u = \frac{Q}{\omega_c S}$$

- **Flux de convection**

Le flux de convection est alors : $\Phi_{\text{conv}} = Q \cdot C = (\omega_c \cdot S) u \cdot C$

- **Temps de parcours par convection pure**

C'est le temps t_p mis par un élément chimique véhiculé à la vitesse u définie ci-dessus pour parcourir une distance L dans un milieu poreux.

Le temps de parcours est donc directement proportionnel à la porosité cinématique : plus celle-ci sera petite, plus le temps de parcours sera bref et inversement.

De faibles incertitudes sur les paramètres, jouant toutes en sens défavorable en terme de sécurité, par exemple un facteur 2 sur la perméabilité (en augmentation), un facteur 1,5 sur le gradient (en augmentation) et un facteur 2 sur la porosité (diminution) peut donc induire une différence d'estimation appréciable sur les vitesses. Dans un cas présenté en annexe 3, on passe ainsi de 315 m/an à 1890 m/an, soit 6 fois plus (d'où des temps de parcours divisés par 6).

c) Dispersion

La **dispersion** est liée à l'hétérogénéité du milieu poreux à petite et grande échelle ; elle est à l'origine de « l'étalement » d'un panache de pollution et contribue à diluer les concentrations.

De même qu'il existe un flux de convection, il existe aussi un **flux de dispersion**, qui est proportionnel au gradient de la concentration (loi de Fick). Il existe un **coefficient de dispersion longitudinale** (suivant le sens de l'écoulement) et un **coefficient de dispersion transversale**. Les coefficients de dispersion sont proportionnels à la vitesse effective de l'eau.

Les notions de **dispersivité** et d'**effet d'échelle**, et les hypothèses sous-jacentes à l'**équation classique du transport** sont abordées en annexe 3.

d) Problème des pollutions non miscibles

Les pollutions par les hydrocarbures en sont un exemple. L'essentiel du polluant forme une phase fluide distincte de l'eau ; une fraction est soluble et susceptible de passer dans les nappes ; dans la zone non saturée une autre fraction peut se trouver sous forme gazeuse.



Fig. 15 - Cas des polluants liquides non miscibles.

Par rapport aux pollutions miscibles, les **mécanismes fondamentaux** sont les mêmes (convection, dispersion, diffusion) mais ils sont à l'œuvre simultanément dans plusieurs phases et dépendent des lois de comportement de chaque phase. De plus, la **densité du polluant par rapport à l'eau** induira des « figures » de pollution très différentes selon qu'elle est inférieure (cas des LNAPL⁷) ou supérieure (cas des DNAPL⁸) à celle de l'eau.

Il s'agit donc d'un problème particulièrement complexe à traiter dans son ensemble. Une telle pollution conduit en effet à un mélange de phases (eau, huile, air, vapeur) et à un mélange de plusieurs composants carbonés avec leurs propres caractéristiques physiques (densité, viscosité...). Chaque phase en déplacement (avec passage possible d'une phase à l'autre) véhicule plusieurs composants, susceptibles de passer d'une phase à l'autre (par dissolution, vaporisation, condensation), y compris d'interagir avec la phase solide (adsorption-désorption).

⁷ Voir le chapitre 2.2.3. pour la définition de ce terme

⁸ Voir le chapitre 2.2.3. pour la définition de ce terme

e) Cas des hydrocarbures plus légers que l'eau

La quantité déversée doit être suffisante pour qu'il y ait constitution d'une phase continue. Sinon, la pollution se manifestera sous la forme de gouttelettes d'huile piégées dans les pores constituant autant de micro-sources de pollution, par relâchement dans la phase eau de composants solubles.

S'il y a constitution d'une phase « huile » non miscible et continue, celle-ci va migrer vers la nappe sous l'influence de la gravité et des forces capillaires, ces dernières induisant de plus un étalement latéral.

La phase « huile » en déplacement peut être enveloppée d'une phase gazeuse formée par la vaporisation des composants les plus volatils.

Si la nappe est atteinte, les composants solubles passeront dans la phase eau et seront entraînés par convection et dispersion. La quantité de polluant restant à l'état de phase distincte continuera de se déplacer lentement sous l'effet de ses propres gradients de pression en exerçant sur la nappe une action qui en déprimera légèrement la surface. Cette fraction du polluant au-dessus de la nappe (le corps d'imprégnation) représente une source de pollution durable pour la nappe (fig. 16).

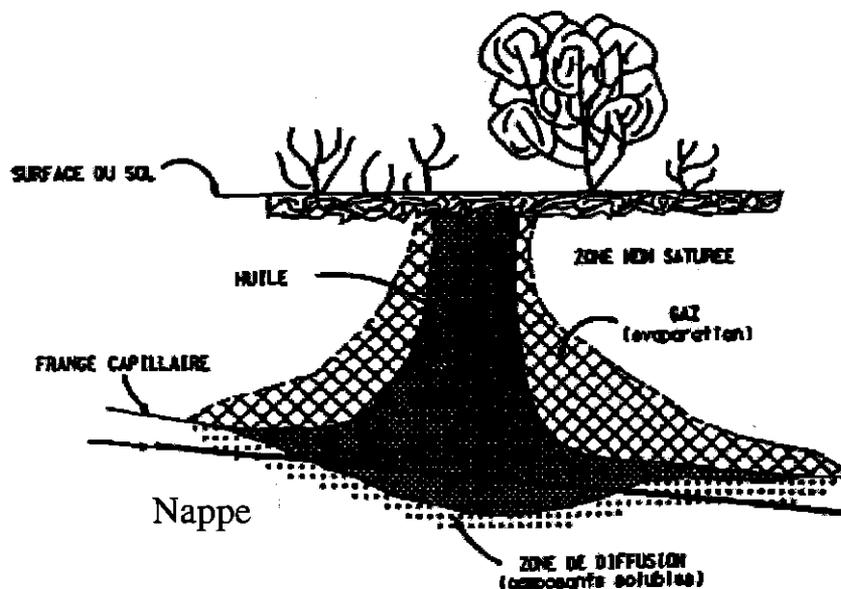


Fig. 16 - Schéma de pollution par un LNAPL.

f) Cas des polluants plus lourds que l'eau

Leur migration jusqu'à la nappe peut être très rapide, surtout si la teneur en eau de la ZNS est faible. Une fois dans la nappe, ils continuent à migrer vers le bas jusqu'à ce qu'ils aient atteint soit le substratum soit une intercalation peu perméable. Ils peuvent alors rester piégés dans les irrégularités du substratum ou bien migrer dans le sens du pendage de celui-ci, éventuellement dans le sens contraire de la direction générale de l'écoulement de la nappe (fig. 17).

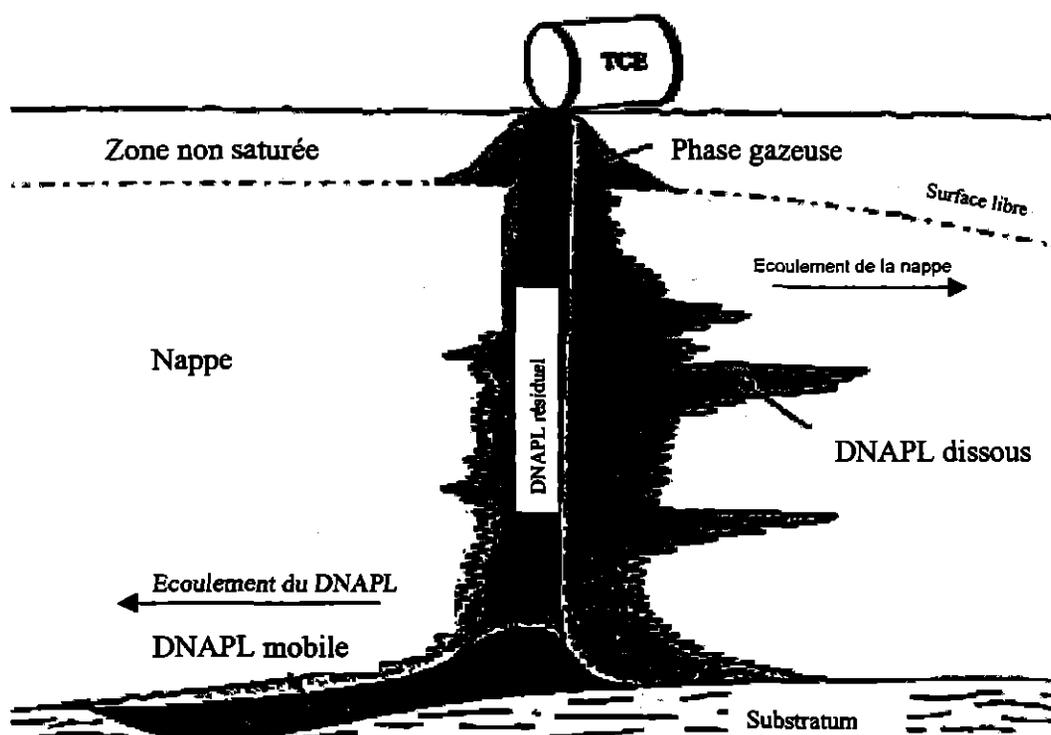


Fig. 17 - Schéma de pollution par un DNAPL.

3.3. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU

3.3.1. Phénomènes physico-chimiques généraux et définitions

Les règles présentées ci-dessus permettent de déterminer les mouvements du fluide. La migration des polluants ne reflète que partiellement ces mouvements. En effet, d'autres mécanismes interviennent, en retardant, réduisant ou augmentant la migration des polluants. Ces mécanismes comprennent notamment :

- les mécanismes chimiques d'interface (réactions d'adsorption s.l.) ;
- les mécanismes de précipitation et de coprécipitation chimique à partir de la phase aqueuse ;
- la spéciation chimique du polluant en phase aqueuse ;

- les réactions bactériennes ;
- le transfert par les colloïdes ;
- la volatilisation.

Ces mécanismes sont contrôlés par les caractéristiques physico-chimiques du milieu. Les définitions et lois sont présentés plus en détail dans l'annexe 4.

a) Oxydo-réduction

Une **réaction rédox ou d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre un donneur (le réducteur) et un accepteur (l'oxydant). L'état réducteur ou oxydant d'un milieu est mesuré par le **potentiel rédox ou potentiel d'oxydoréduction (Eh)**, notamment celui d'une eau.

- $Eh > 0$: milieu oxydant ;
- $Eh < 0$: milieu réducteur.

Ce paramètre est étroitement lié à la spéciation, notamment pour Cr et As, ce qui a des conséquences significatives en termes de risque de pollution.

b) Complexation

Ce sont des associations d'ions ou de molécules autres que H^+ et OH^- . Un ion ou une molécule potentiellement polluants peuvent ainsi former des **complexes avec d'autres substances** présentes dans le sol ou l'eau (les ligands). Les complexes ainsi formés peuvent avoir des **propriétés très différentes** de la substance polluante : par exemple être beaucoup plus stables dans l'eau, et donc être plus mobiles. Dans les solutions qui circulent dans les sols, on rencontre en général de faibles concentrations en **acides organiques** complexants (carboxyliques, phénoliques, acides aminés).

c) Spéciation en phase aqueuse

Pour les éléments traces (dont certains sont des polluants potentiels), on distingue deux groupes d'éléments :

- Cd, Zn, Cu, Hg, Ni, Pb, Cr(III)⁹, le plus souvent présents sous forme cationique,
- As, Se et Cr(VI)¹⁰, le plus souvent présents sous forme anionique.

La nature de l'espèce chimique sous laquelle un élément donné va se présenter dans la solution conditionne la réactivité de cet élément avec le milieu (sol et eau).

⁹ groupes II et III du Tabl. de Mendeleiev

¹⁰ groupes IV et V du Tabl. de Mendeleiev

Les éléments chimiques peuvent être présents en phase aqueuse sous forme :

- d'**ions libres** (ex. : Ca^{2+} , Fe^{2+} , H^+ , Au^{3+} ...);
- d'**oxyanions** (AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-});
- de **complexes inorganiques** ($\text{CaCl}_2(\text{aq})$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, AuCl_4^-);
- de **complexes organiques** ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$).

Certains éléments traces peuvent également précipiter sous la forme de **sulfures métalliques** lorsque le milieu est suffisamment réducteur. Ce mécanisme est observé pour les éléments qui ont une forte affinité pour le soufre (Cu, Cd, Zn, Pb, Hg : éléments **chalcophiles**).

Le calcul de la spéciation en phase aqueuse est réalisé à l'aide de programmes de modélisation géochimique, ou codes d'équilibre thermodynamiques, basés sur la notion de loi d'action de masse et de bilan molaire. Parmi ces codes, on peut citer *EQ3/6*, *PHREEQC*, *MINEQL*, *CHESS*...

d) Réactions acide-base

Une **réaction acide-base ou de neutralisation** est un transfert de protons entre un donneur (l'acide) et un accepteur (la base). Le **potentiel hydrogène (pH)** est la mesure du caractère acide ou basique d'un milieu (notamment l'eau). Dans les conditions usuelles des eaux de surface :

- $\text{pH} > 7$: milieu basique ;
- $\text{pH} < 7$: milieu acide.

Ce paramètre est étroitement lié à la solubilité des métaux, ce qui a des conséquences significatives en termes de risque de pollution.

e) Solubilité

On appelle solubilité, la quantité de substance solide, liquide ou gazeuse, capable de se dissoudre complètement (c'est-à-dire sans qu'une seconde phase apparaisse) dans un volume ou une masse donnée de solvant (ici : l'eau).

Lorsque cette quantité est atteinte, l'eau est dite saturée en cette substance.

La solubilité varie avec la température de l'eau, son pH, et avec la composition chimique du milieu (autres espèces en solution dans l'eau).

Les réactions gouvernant les échanges de matière entre solides et solutions aqueuses sont dites de dissolution-précipitation.

f) Bases des modèles hydrochimiques

Loi d'action de masse

Cette loi est constamment présente dans les différentes présentations du comportement des polluants, et elle est à la base des modélisations. Elle relie les activités des différentes formes des éléments présents à leur constante d'équilibre.

Bilan molaire

La quantité de chaque composant chimique (éléments chimiques, site d'adsorption, etc.) d'un système est exprimée en nombre total de moles. La quantité totale de chaque composant va limiter la quantité totale des espèces contenant ce composant.

Electroneutralité

Une solution aqueuse est électriquement neutre : la somme des charges des ions positifs doit contrebalancer la somme des charges des ions négatifs.

Le critère d'électroneutralité est utilisé pour vérifier la cohérence d'une composition d'eau. Il s'applique aussi bien aux résultats d'analyse chimique d'un échantillon, qu'aux résultats d'une **modélisation** (composition calculée).

On considère généralement qu'une composition d'eau est acceptable lorsque R ne dépasse pas 5 %.

Les notions de **thermodynamique chimique** et de **cinétique chimique** sont abordées en annexe 4.

3.3.2. Processus au niveau du terme source

Par terme source, on entend ici le volume restreint d'où sont libérés les polluants :

- l'aire de sol où a été déversé un polluant liquide ;
- le tas de déchet contenant un polluant sous forme solide ;
- le volume de sol contenant une canalisation ou un réservoir non étanches, etc.

SOURCE (DE POLLUTION) : Terme générique désignant une entité (spatialement délimité, foyer) ou un ensemble d'entités dont les caractéristiques ou les effets permettent de les considérer comme à l'origine de nuisances ou de dangers. Il s'agit en général de zones où des substances dangereuses, des déchets ont été déposés, stockés ou éliminés.

D'après le glossaire ESR (BRGM, 2000), annexe 11.

a) Notion de site de surface

Les échanges de substances polluantes au niveau du terme source s'effectuent principalement entre phase solide porteuse (polluant solide, constituant minéral ou organique du sol) et eau d'infiltration et/ou de ruissellement.

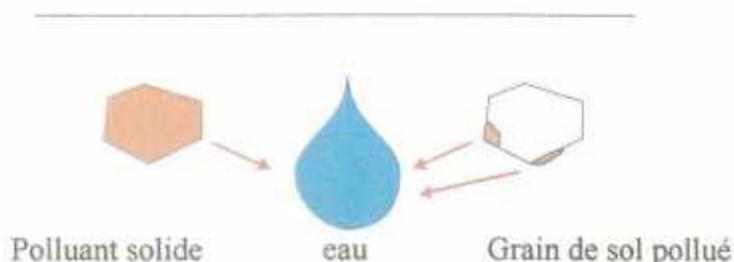


Fig. 18 - Sites d'échange au niveau du terme source.

Au niveau du solide (fragment de déchet, grain du sol), une surface réactive peut être considérée comme une interface contenant des entités chimiques (cations échangeables, groupements fonctionnels) susceptibles de réagir avec certaines espèces présentes dans la phase aqueuse.

Chacune de ces entités de surface (sites de surface) sera caractérisée :

- par sa concentration (ou par sa densité par unité de surface : nombre de sites/nm²) ;
- par sa réactivité (nature chimique) par rapport aux espèces avec lesquelles elle va réagir.

b) Processus affectant les relations entre contaminant et phase solide porteuse

Ce sont les processus physiques affectant les propriétés du solide porteur vis-à-vis de la rétention des contaminants et ceux affectant l'accessibilité des liquides vis-à-vis des surfaces potentiellement réactives du solide.

La **précipitation de surface** est un processus de précipitation minérale à la surface d'une phase solide potentiellement adsorbante vis-à-vis d'un polluant. Ce phénomène apparaît lorsque le polluant est présent en forte concentration dans la phase aqueuse. On peut la décrire comme l'apparition d'une nouvelle phase minérale contenant le polluant à la surface de la phase adsorbante initiale (fig. 19).



Fig. 19 - Relations entre polluant en phase aqueuse et phase solide.

Les **réactions rédox de surface** mettent en jeu un transfert d'électrons entre une phase minérale et un élément chimique (polluant) adsorbé à sa surface. On distingue deux cas :

- 1) **l'espèce repasse en solution à l'issue du transfert d'électron** (diffusion de l'ion depuis la solution vers la surface du minéral et adsorption, transfert d'électrons, désorption de l'espèce chimique ainsi créée, et diffusion de l'espèce chimique, depuis la surface du minéral vers la solution) ;
- 2) **l'espèce reste en surface de la phase adsorbante et forme un dépôt minéral cristallin** (diffusion de l'ion depuis la solution vers la surface du minéral et adsorption, transfert d'électrons, diffusion de surface de l'entité chimique ainsi créée, nucléation et croissance cristalline).

3.3.3. Processus au niveau de l'interface source-vecteur (solide-eau)

a) Principaux mécanismes

L'**adsorption** est une notion globale décrivant la **rétenion d'atomes, d'ions ou de molécules sur la surface d'une autre substance**.

L'adsorption s.l regroupe plusieurs types de réaction de surface :

- l'échange d'ions ;
- la complexation de surface ;
- la précipitation de surface (cf. 3.3.2.) ;
- les réactions rédox de surface (cf. 3.3.2.).

L'échange d'ions est un processus d'équilibre entre les ions déjà fixés sur la surface de l'échangeur et ceux de la solution mise à son contact. Il se traduit par le remplacement stoechiométrique des ions sur une surface de charge fixe par des ions de la solution.

La **complexation de surface** est une forme d'adsorption par formation de complexes ioniques de surface. Ce phénomène est surtout observé sur les phases de type oxydes, oxyhydroxydes métalliques et certaines phases organiques riches en groupements oxygénés. Il est important pour comprendre pourquoi certaines pollutions métalliques diffusent dans un rayon faible.

Les différents mécanismes et la notion d'isothermes d'adsorption sont présentés en annexe 4.

b) Coefficient de retard, K_d et facteur de retard

Le transport d'un polluant s'effectue, dans le cas le plus rapide, à la vitesse où le vecteur (nappe...) se déplace. Dans les cas usuels, ce transport est freiné par les processus physico-chimiques (adsorption, etc.) se produisant entre le vecteur et le milieu hôte.

Un mode d'expression de cette différence entre transport du fluide et transport du polluant est le **coefficient de retard** ou **taux de rétention**. Cette notion n'est en aucun cas une grandeur mesurable, puisqu'elle intègre des paramètres variables avec le polluant et avec le milieu. Il s'agit bien d'une représentation globale.

Le taux de rétention d'un élément chimique dans un système sol-eau est le plus souvent représenté par son **coefficient de partage entre le solide et la solution**.

Une **approche expérimentale** du coefficient de retard peut être entreprise à partir de la notion de K_d , si l'on admet une adsorption entièrement réversible, instantanée et linéaire. Le K_d représente donc un cas particulier de coefficient de partage. Son utilisation suppose que le nombre total de sites d'adsorption soit en large excès par rapport au nombre de moles de l'espèce adsorbable présente dans la phase aqueuse. La notion de K_d est **étroitement liée au système considéré** : ce paramètre dépend en effet des conditions chimiques et des hétérogénéités chimiques et minéralogiques du site. Il convient de ce fait de rester **particulièrement prudent quant aux valeurs mesurées** qui ne peuvent généralement pas être considérées comme des valeurs intrinsèques.

Le phénomène d'adsorption s.l. va retarder la migration de certains polluants. On définit alors la notion de **facteur de retard**. Dans le domaine de validité du K_d , le facteur de retard permet de calculer la **différence de vitesse de transfert entre un élément qui s'adsorbe et l'eau**. Dans la mesure où il dépend directement du K_d mesuré, **le facteur de retard estimé sous certaines conditions ne sera généralement pas extrapolable à d'autres conditions, et à fortiori à d'autres systèmes**.

c) Réactions de dissolution-précipitation

Lorsqu'il y a formation de solide on parle de réaction de précipitation. Lorsqu'un solide est remis en solution, on parle de réaction de dissolution. Contrairement à la plupart des réactions en phase aqueuse, les réactions de dissolution/précipitation n'atteignent pas systématiquement l'équilibre thermodynamique.

A l'équilibre, la réaction est contrôlée par la **constante d'équilibre** K ; hors équilibre, la réaction est contrôlée par le **produit d'activité ionique** Q .

La solution est :

- **sous-saturée par rapport à un minéral (risque de dissolution du minéral) si $Q < K$;**
- **sursaturée par rapport à un minéral (risque de précipitation du minéral) si $Q > K$;**
- **en équilibre avec le minéral (rien ne bouge) si $Q = K$.**

Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (cas de la plupart des métaux : Cu, Pb, Hg, Ni...) la solubilité diminue d'abord lorsque le pH augmente. Elle passe ensuite par un minimum et réaugmente lorsque l'élément passe sous forme anionique.

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique (As, Se...), la solubilité augmente lorsque le pH augmente.

En conditions oxydantes, la solubilité des éléments traces cationiques est essentiellement contrôlée par la formation d'oxydes (ex. SnO_2), d'hydroxydes (ex. $\text{Ni}(\text{OH})_2$), d'oxyhydroxydes, de carbonates (ex. PbCO_3) et de phosphates (ex. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Outre la précipitation d'une phase pure, certains éléments traces peuvent s'incorporer au sein d'une phase minérale par coprécipitation avec les constituants majeurs de cette phase. Cet élément vient alors remplacer un élément plus abondant et de propriétés chimiques voisines au sein du minéral.

La mobilité de certains éléments traces peut également être affectée par un changement du degré d'oxydation. Ainsi, l'uranium est mobile lorsque son degré d'oxydation est de 6, mais précipite (donc est moins mobile) lorsqu'il passe à un degré d'oxydation de 4.

3.3.4. Processus au niveau du vecteur de transport, affectant le transport proprement dit

Ces mécanismes sont décrits dans le chapitre 3.2.5. et détaillés en annexe 3.

4. Prévision du devenir d'une pollution du sol et des eaux souterraines

4.1. COMPORTEMENT DE LA SOURCE

4.1.1. Définition

Une pollution ponctuelle est produite par l'introduction, sur une surface restreinte, de substances polluantes :

- soit directement, de manière plus ou moins continue : par exemple, fuite sur une canalisation ;
- soit directement, pendant une durée brève : exemple, déversement accidentel ;
- soit indirectement, par dépôt de solides contenant les polluants à la surface du sol.

Dans ce dernier cas, les solides vont libérer peu à peu les polluants qu'ils contiennent, et les eaux de ruissellement et/ou d'infiltration vont les convoyer vers les eaux souterraines. Dans les cas précédents, la pollution primaire aboutit à imprégner fortement la zone de sol directement exposée ; cette zone de sol se comporte ensuite d'une manière similaire, en libérant peu à peu les polluants.

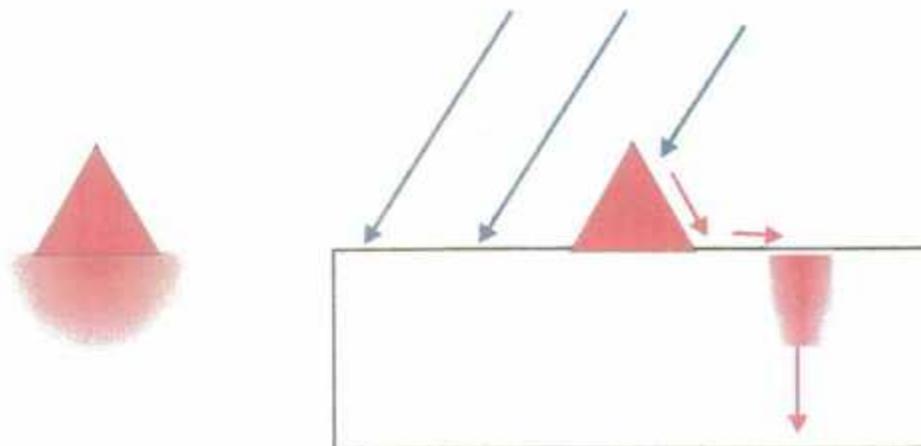


Fig. 20 - Pollution par dépôt de solides contenant les polluants à la surface du sol

Ce volume solide libérant les substances polluantes vers l'environnement est appelé la source. La manière dont cette source libère les polluants en fonction du temps est d'une importance critique pour la pollution qui risque d'affecter les eaux souterraines.

4.1.2. Libération des polluants

La libération des polluants contenus dans la source vers l'environnement ne s'effectue pas de façon homogène, et elle dépend aussi bien des polluants que de la nature des solides porteurs.

Elle s'effectue par les vecteurs suivants :

- ruissellement des eaux de pluie ou de surface à la surface de la zone polluée, ou du tas de solides pollués ; les polluants sont alors convoyés par l'eau de surface, jusqu'à infiltration dans le sol ;
- infiltration des eaux de pluie ou de surface à travers la surface de la zone polluée, ou du tas de solides pollués, puis dans la zone non saturée sous-jacente ; les polluants sont alors convoyés par l'eau percolant vers les nappes ;
- dispersion aérienne des polluants (poussières au vent, évaporation des polluants volatils), suivie de retombées sur les sols environnants sous forme de pollution diffuse.

La conjonction de la source et du vecteur est appelée « **terme source** ».

Les propriétés intrinsèques de chaque substance (cf. chap. 2) vont contrôler la vitesse avec laquelle le stock de chaque polluant présent va être extrait par ces vecteurs. De plus, les propriétés physico-chimiques du solide porteur (sol contaminé, déchet...) vont intervenir sur cette vitesse, notamment par les phénomènes de rétention et sorption.

Prévoir comment la pollution diffusera à partir du terme source ne se limite donc pas à quantifier les polluants présents.

4.1.3. Caractérisation de la source

La caractérisation statique de la source comprend :

- l'inventaire des substances polluantes présentes ;
- la caractérisation physique des matériaux le constituant (identification des solides porteurs, analyse granulométrique...);
- la caractérisation de son hétérogénéité, et la définition d'une stratégie d'échantillonnage adaptée ;
- l'analyse chimique minérale et organique d'échantillons représentatifs.

Elle peut comprendre aussi des essais, à définir en fonction du cas particulier, visant à évaluer la toxicité des polluants présents pour le milieu étudié (écotoxicologie).

Cette caractérisation globale est insuffisante pour évaluer le risque réel de pollution (cf. 4.1.2), la diffusion des polluants pouvant être ralentie voir incomplète. Elle est par

contre nécessaire afin d'évaluer le terme de la pollution (durée à partir de laquelle se produira son atténuation), ainsi que pour évaluer les travaux de protection nécessaires.

4.1.4. Essais simulant le terme source

La conjonction de la source de pollution et d'un vecteur (de l'eau) qui mobilise les polluants contenus dans la source est appelée « terme source ». Différents essais peuvent être mis en œuvre afin d'appréhender le comportement de ce terme source.

a) Essais de lixiviation

Les essais de lixiviation consistent à mettre en présence un échantillon représentatif de solide pollué, concassé ou broyé à une granulométrie standard, avec un fluide représentant le vecteur (en général de l'eau à un pH contrôlé), à une température et pendant une durée normalisées.

Ces essais tentent de reproduire comment l'eau de ruissellement va entraîner les polluants présents au sein ou à la surface du solide (sol ou déchet).

Ils sont fondamentaux dans les démarches de caractérisation des déchets ; en Europe, ils doivent être pratiqués pour déterminer le type de décharge où l'on peut stocker un déchet, un sol contaminé... et le type de précautions à prendre. Ils sont également employés lorsqu'on souhaite banaliser un déchet, c'est-à-dire le recycler dans un usage pour lequel il ne présentera pas de risque pour l'environnement (ex. : mâchefers d'incinération en génie civil).

Les organismes de normalisation (AFNOR en France, ISO, ASTM, etc. à l'international) ont développé nombre de tests de lixiviation afin de répondre à différents besoins.

Parmi les essais normalisés connus en France, on citera :

- Déchets - Essais de lixiviation selon AFNOR NF X 31-210 (test effectué en 1 × 24 h, 2 × 16 h ou 3 × 16 h) ;
- Déchets - Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification XP X 31-211 (test effectué en 1× 24 h, 2 × 16 h ou 3 × 16 h), à accompagner par : Déchets - Détermination du caractère massif - XP X 31-212 ;
- Essai de lessivage d'un déchet solide massif granulaire selon XP X 30-410 (à mener avec Déchets - Détermination du caractère massif granulaire selon XP X 30-409).

On citera enfin un test d'origine américaine, mais connu en France :

- TCLP (Toxicity Characteristic Leach Procedure) selon US-EPA 1311, SW-846 § 8.4.

Il existe enfin différents tests adaptés à des types particuliers de termes sources.

On dispose en outre des guides de choix suivants :

- Déchets - Guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation d'un déchet, AFNOR XP X 30-417 ;
- Compilation and Evaluation of Leaching Test Methods, US-EPA 600/2-78-095.

b) Extractions sélectives

Au-delà des essais de lixiviation, il est possible de mieux reconnaître le comportement d'un polluant en présence de solvants organiques (pollutions complexes) en utilisant les techniques d'extraction séquentielle.

Ces techniques donnent des informations sur la répartition des éléments (métaux) dans les différentes phases minérales ou organiques d'un solide (sol, déchet) ou dans différentes fractions triées d'un solide.

Ceci permet aussi de mieux prévoir la réponse d'un sol à une méthode de décontamination, et de dimensionner celle-ci.

c) Essais de percolation

Les essais de lixiviation présentent des limitations, notamment pour leur application en interprétation cinétique. Les essais de percolation ont été développés pour compléter cette approche, et pour répondre à des besoins spécifiques.

On distingue deux groupes d'essais : les essais en batch et en colonne.

Les essais en réacteur agité « batch » (possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée d'azote ou CO₂) permettent d'obtenir des mesures de cinétique et d'isotherme d'adsorption et de désorption (calcul des coefficients de partage Kd). Ils sont importants pour les tests de mobilité chimique des métaux et les études de remobilisation des polluants contenus dans les sédiments.

Les essais en colonne en présence de traceurs chimiques (iodure, bromure, Zn, EDTA, etc.) permettent de simuler le comportement et la migration des métaux et polluants organiques dans un milieu poreux (roches, sols, déchets). Il est possible d'en déduire une estimation des vitesses de transfert dans un aquifère (coefficients de diffusion, facteurs de retard).

4.1.5. Signification et représentativité de ces essais

Les essais de lixiviation et de percolation ont fait l'objet d'une attention particulière dans le cadre de la prévision du comportement à long terme des déchets. Le projet européen de directive « Décharge » mentionne trois niveaux d'évaluation des

déchets : 1) caractérisation de base, comportement à la lixiviation à long terme ; 2) tests de conformité, vérification des paramètres du comportement à long terme ; 3) tests courts - contrôle rapide sur site.

Les tests du niveau 2 sont bien déterminés par la normalisation (notamment AFNOR X 31-210, X 31-211 et X 30-410), et utilisés pour déterminer le classement des déchets. Ils ne sont pas spécifiquement adaptés pour caractériser le comportement des sols.

Le niveau 1 fait l'objet de travaux méthodologiques, et notamment la norme ENV 12-920 définissant la procédure à suivre pour l'étude du comportement à la lixiviation dans des conditions spécifiques de mise en œuvre.

Les tests de lixiviation et de percolation sont accompagnés de tests paramétriques, de tests de simulation, et de modélisation du comportement en vue de prédire le risque de libération de polluants en fonction d'une échelle de temps. Trois tests font l'objet d'une normalisation européenne prioritaire :

- un test paramétrique pour mesurer l'influence du contexte chimique (en particulier le pH) sur la solubilisation des polluants ;
- un test de simulation du comportement à la percolation (ici, sur un volume de déchets granulaires) ;
- un test de simulation du comportement au transfert de polluants surfaciques (ce test est destiné aux déchets monolithiques).

Toutefois, ces travaux ne concernent pas seulement le comportement à long terme des déchets dangereux. Ils concernent en général toute évaluation de la libération de polluants provenant d'une source solide (notamment les sols contaminés) dans des conditions et une échelle de temps définies.

4.2. ÉVALUATION DU TRANSFERT DEPUIS LE TERME SOURCE VERS LE RÉCÉPTEUR

4.2.1. Introduction

Lorsqu'une pollution se déclare, les questions suivantes se posent :

- 1) **quels sont les exutoires** vers lesquels le polluant se dirigera ?
- 2) quel est le **temps** au bout duquel ces exutoires seront atteints, en particulier :
 - le temps de première arrivée des éléments (en concentration significative) ?
 - le temps d'arrivée du pic de concentration ?
- 3) quels sont les **niveaux de concentration** atteints en un point donné, à un moment donné ?
- 4) quelle est l'étendue, à une date donnée, de la zone affectée ?

Seul un modèle numérique **suffisamment renseigné** peut permettre d'obtenir des réponses quantifiées à ces questions. Cependant, pour des pollutions très locales, une approche du problème peut être tentée à l'aide d'une solution analytique.

4.2.2. Approche du problème via une solution analytique

Pour des milieux poreux saturés en eau il existe une assez large gamme de solutions analytiques (à 1, 2 ou 3 dimensions d'espace) mais la plupart d'entre elles impliquent les hypothèses d'homogénéité du milieu et d'uniformité de la vitesse d'écoulement.

Pour des milieux fissurés, les solutions sont très peu nombreuses et concernent des géométries très simplifiées (réseau de fractures parallèles par exemple).

Les contraintes liées au choix de solutions 1D, 2D ou 3D sont discutées en annexe 5.1. Une solution 1D ne prendra en compte que le transfert du polluant le long de sa ligne de plus grande vitesse d'écoulement. Une solution 1D ou 2D ne décrira pas les variations de cette migration dans le plan vertical : le transfert de polluant sera donc présumé s'effectuer de façon homogène dans la nappe.

Un exemple de **solution en 3D**, présenté en annexe montre comment il est possible de suivre en 3D l'évolution d'une pollution issue d'une ou de plusieurs sources situées au toit d'une nappe. L'exemple traité illustre la stratification de la pollution en fonction de la profondeur.

On assimilera l'entrée de polluant dans le milieu naturel à une injection, dont on étudiera l'arrivée dans la nappe, à la manière dont on suit l'arrivée du signal dans les appareils de chromatographie. Les modalités d'injection du polluant sont décrites en annexe.

4.2.3. Modèles numériques

Les modèles numériques permettant de simuler une pollution diffèrent suivant :

- le modèle mathématique qui est sous-jacent (monophasique, polyphasique, lois caractéristiques, couplage...);
- le type de milieu que ce modèle permet de traiter : poreux, fissuré, à double porosité (porosité matricielle et de fissures);
- la possibilité de traiter à la fois la zone non saturée et la nappe;
- la technique de résolution numérique utilisée;
- le nombre de dimensions spatiales (1D, 2D, 3D) pris en compte.

a) Différents types de modèles numériques

Le modèle numérique est la transcription du modèle mathématique choisi pour rendre compte des processus de pollution, sous forme d'équations sélectionnées et des relations utilisées pour assurer le couplage de ces équations. Ces équations peuvent être plus ou moins nombreuses suivant le nombre de phases et de composants.

- Dans le cas d'une pollution miscible en nappe, sans modification sensible de la masse volumique de l'eau, deux équations suffisent :
 - **l'équation de l'écoulement de l'eau** dont la résolution fournit les charges hydrauliques puis le champ de vitesses ;
 - **l'équation du transport** (convection et dispersion) dont la résolution fournit les concentrations.

Ces deux équations sont résolues successivement.

- Si le polluant modifie sensiblement la masse volumique de l'eau, les deux équations précédentes doivent être résolues simultanément (cf. 3.2 et ann. 3, loi de Darcy généralisée). Le **couplage** est assuré par une loi de dépendance entre concentration et masse volumique (ex. : pollution de nappe côtière par intrusion d'eau salée).
- Dans un problème polyphasique, le nombre d'équations et de relations peut devenir très important.

b) Techniques de résolution : différences finies et éléments finis

Pour la résolution de ces équations, l'espace continu constitué par l'aquifère ou la partie de l'aquifère étudié est remplacé par un ensemble de cellules élémentaires ou mailles. Cette étape est la discrétisation.

Les équations du modèle mathématique sont résolues le plus souvent à l'aide de la technique des différences finies et de celle des éléments finis. On trouvera donc deux grandes catégories de logiciels, ceux qui utilisent les différences finies et ceux qui utilisent les éléments finis.

Un schéma aux **différences finies** consiste à discrétiser le domaine en mailles carrées ou rectangulaires. Les grandeurs calculées sont des **valeurs moyennes caractérisant les mailles** et non des valeurs au centre des mailles.

Dans un schéma aux **éléments finis**, le domaine est découpé en éléments triangulaires ou quadrangulaires et les valeurs calculées sont des **valeurs aux noeuds du maillage**.

Les avantages et inconvénients des différences finies et des éléments finis sont discutés en annexe 5.2.

c) Techniques de résolution : marche aléatoire

Les méthodes dites de « marche aléatoire » (random walk) sont destinées à éviter le problème de la diffusion numérique, rencontré avec les techniques ci-dessus. Le contaminant est représenté par un grand nombre de particules élémentaires. A chaque déplacement par convection le long de la trajectoire calculée, on ajoute, pour simuler la dispersion, trois déplacements aléatoires successifs (1 suivant la direction de l'écoulement et 2 suivant les deux directions orthogonales).

Cette technique nécessite des précautions décrites en annexe 5.2 ; elle peut requérir des temps de calcul très longs.

d) Techniques de résolution : méthode des caractéristiques (Method of Characteristics : MOC)

Ici, la convection est traitée en déplaçant des particules le long de trajectoires tandis que la dispersion est résolue suivant un schéma aux différences finies. A chaque pas de temps, on calcule les concentrations par convection, puis on représente la dispersion par différences finies à partir des concentrations obtenues.

Ce compromis permet d'éviter à la fois la diffusion numérique (utilisation de particules pour traiter la convection) et les problèmes dispersifs liés à l'utilisation de particules, car la dispersion est résolue en faisant appel aux différences finies. Les précautions d'emploi sont mentionnées en annexe 5.2.

4.2.4. Modélisation

On peut distinguer deux grandes classes de modèles : ceux qui traitent des pollutions miscibles et ceux qui traitent des pollutions non miscibles. Bien que ces dernières soient les plus fréquentes, leur modélisation est encore peu répandue en raison de leur complexité et des très nombreuses données qu'il faut acquérir en préalable à la modélisation. Par ailleurs, même dans le cas de pollutions non miscibles, il y a presque toujours une phase miscible (dissoute) qui est la plus mobile. Cette mobilité entraîne un risque accru, ce qui justifie qu'on s'intéresse à cette phase de manière prioritaire.

a) Modélisation des pollutions miscibles

Le polluant étant contenu dans la phase aqueuse, **la modélisation est monophasique**. Par rapport aux pollutions non miscibles, les modèles nécessitent moins de données et moins de paramètres et sont donc plus faciles à construire. Cette facilité est cependant toute relative et modéliser une pollution diffuse à l'échelle d'une nappe régionale est une tâche d'envergure nécessitant la collecte de nombreuses données.

Dans tous les cas, qu'il s'agisse d'une pollution localisée ou se développant à l'échelle régionale, la construction du modèle suit les mêmes étapes. En particulier, le modèle d'écoulement doit être mis au point avant le modèle de transport.

On présente en annexe 5.3 un exemple relatif à la construction d'un modèle permettant de prévoir l'évolution d'une pollution par des nitrates.

Les données nécessaires pour modéliser la nappe en régime transitoire comprennent :

- la géométrie de l'aquifère et de ses exutoires possibles ;
- la piézométrie de la nappe, sous forme de cartes et chroniques, sa recharge et les prélèvements qui y sont effectués (AEP, industries, irrigation) ;
- les données climatologiques (précipitations, ETP, etc.) nécessaires pour le calcul d'un bilan hydrique et de la quantité d'eau infiltrée ;
- les paramètres hydrodynamiques disponibles : perméabilité et coefficients d'emménagement.

Si la zone non saturée est prise en compte, il faut être en mesure de la caractériser par des lois de rétention et de perméabilité. La plupart du temps, compte tenu du coût d'acquisition des mesures permettant de les établir, il s'agira de lois et de paramètres extraits des bases de données disponibles.

Si la zone non saturée n'est pas modélisée, il faut éventuellement évaluer les temps de transfert entre la surface du sol et la surface de la nappe, et les conditions à l'entrée de la zone saturée.

Pour l'utilisation d'un modèle dans le cadre d'un problème précis :

- pollution accidentelle ;
- pollution ponctuelle chronique ;
- pollution diffuse (ex. : pollution agricole) ;

D'autres données, spécifiques, seront requises. Notamment, toutes données permettant de construire un historique de la pollution et/ou d'évaluer la quantité de polluants déversés. L'exemple en annexe 5.3 décrit les données nécessaires à la modélisation d'une pollution diffuse en nitrates.

b) Modélisation des pollutions non miscibles

La plupart des modèles ont été construits dans le cadre de la recherche, pour comprendre et reproduire les phénomènes observés, mais aussi pour tester les méthodes de résolution numérique. Les modèles opérationnels réalisés concernent surtout la zone non saturée et ont souvent été destinés à dimensionner des opérations de décontamination.

Compte tenu de la complexité des phénomènes, différents niveaux de simplification sont utilisés pour mettre en œuvre une modélisation.

- **Niveau 1 : écoulement monophasique eau et transport**

On modélise uniquement le transport des composants solubles une fois la nappe atteinte en estimant l'intensité de cette source de pollution secondaire (quantité de composants relâchés par unité de temps).

- **Niveau 2 : écoulements diphasiques eau-huile**

On modélise uniquement les écoulements immiscibles eau-huile sans traiter les problèmes de transport.

- **Niveau 3 : écoulements triphasiques**

Les phases eau, air et huile sont prises en compte par l'intermédiaire des lois caractéristiques. Mais le plus souvent, la phase air est supposée immobile et à la pression atmosphérique.

- **Niveau 4 : écoulements triphasiques avec transport**

On modélise le transport d'un composant pouvant se répartir dans les 3 phases. Le transport est convectif dans la phase eau et huile et seulement diffusif dans la phase air. Celle-ci est supposée immobile et à la pression atmosphérique.

c) Logiciels disponibles

Parmi la grande variété de logiciels disponibles, souvent mis au point aux Etats-Unis, peu nombreux sont ceux qui sont capables de traiter une pollution sous tous ses aspects. A titre d'exemple, 4 logiciels polyvalents largement utilisés en France et à l'étranger sont décrits succinctement ci-dessous.

• **MT3DMS (U.S.A.)**

Il s'agit d'un logiciel dédié uniquement au transport de masse **dans les nappes (convection, dispersion et réactions chimiques)** mais il est en prise directe avec le logiciel MODFLOW de l'U.S. Geological Survey qui prend en charge la modélisation des écoulements d'eau (MODFLOW peut être considéré comme un standard international en matière de modélisation de nappes).

Le logiciel a d'abord été développé (sous le nom de MT3D) par la société Papadopoulos & Associates avec l'aide financière de l'U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Depuis 1990, il est dans le domaine public. Comme pour MODFLOW, dont la version de base est aussi dans le domaine public, différentes versions commerciales existent différant par leurs préprocesseurs graphiques.

MT3DMS (MT3D Multi Species) est la version actuelle de MT3D qui permet de prendre en compte le transport simultané d'éléments pouvant interagir entre eux et avec la phase solide suivant **différentes cinétiques et isothermes d'adsorption**.

MT3DMS prend en compte les échanges entre une phase d'eau mobile et une phase d'eau immobile. Chaque maille est donc caractérisée par une **double porosité**. Cette possibilité peut être mise à profit pour simuler le transport d'éléments dans des milieux à double porosité (de fissures et matricielle).

L'équation du transport peut être résolue suivant différentes techniques :

- les différences finies classiques ;
- différentes variantes de la méthode des caractéristiques ;
- la méthode dite TVD (Total Variation Diminishing) qui permet de traiter plus correctement les fronts abrupts et de minimiser oscillations et diffusion numériques.

• **MOFAT (U.S. Environmental Protection Agency)**

Il s'agit d'un logiciel aux **éléments finis** permettant de modéliser des écoulements **triphases** (Eau, Huile, Gaz) en **milieux poreux** en **coupe verticale (x, z) ou en coupe radiale (r, z)**.

Le logiciel simule le transport d'éléments (jusqu'à 5 espèces chimiques) par convection et dispersion et le passage d'éléments d'une phase à une autre. La phase huile peut être constituée de LNAPL ou bien de DNAPL. Les composants pris en compte dans le transport peuvent se répartir dans les 3 phases et dans la phase solide suivant des cinétiques linéaires. Une ou deux des trois phases peut être absente localement.

Les propriétés du milieu poreux sont prises en compte par l'intermédiaire des lois de perméabilité relative en fonction de la saturation et le couplage entre phases est assuré par les lois de pression capillaire en fonction de la saturation.

• **MARTHE (France - BRGM)**

Il s'agit d'un logiciel complet de modélisation hydrodynamique pouvant traiter toutes les configurations d'écoulements dans un **milieu poreux** (ou poreux équivalent) : en 2D (plan ou coupe verticale), en 3D ou en multicouche, en **zone saturée et/ou non saturée**, en régime permanent ou transitoire. Marthe permet de prendre également en compte les échanges entre un réseau hydrographique et les nappes sous-jacentes.

Des **problèmes densitaires** (thermique et salinité) peuvent également être traités, totalement couplés à l'hydrodynamique ainsi que des **problèmes d'écoulements diphasiques**.

Les calculs hydrodynamiques sont effectués suivant un schéma aux **différences finies**. Le logiciel permet également de réaliser automatiquement une analyse d'incertitudes

(méthode statistique par calcul de la matrice des variances-covariances des paramètres).

Pour le transport de masse, selon le type de problème posé (dominance de la convection ou de la dispersion), l'utilisateur peut choisir entre trois techniques de calcul pour optimiser le schéma de transport mis en oeuvre :

- différences finies ;
- méthode des caractéristiques (MOC) ;
- méthode des déplacements aléatoires (Random Walk).

Les **interactions physico-chimiques** entre eau, polluant et phase solide peuvent être simulées par couplage direct entre le modèle de transport et un modèle chimique établi en fonction du contexte géochimique caractérisant l'aquifère.

- ***HYTEC 2D (France - ENSMP)***

Ce logiciel résulte du couplage entre un code de calcul de **spéciation chimique** (CHESS) et un code de calcul des écoulements et du transport de masse en solution (METIS). Le logiciel intègre tous les processus importants tels que la spéciation, l'adsorption, l'oxydo-réduction, la précipitation et la dissolution de minéraux.

Les problèmes d'écoulement et de transport sont résolus suivant un schéma aux **éléments finis**.

Seules les **pollutions miscibles en nappe** sont traitées.

- ***Les logiciels d'évaluations des risques « santé »***

La plupart des outils d'évaluation des risques « santé », par exemple HESP (Veerkamp et Berge, 1995) ou RBCA (ASTM, 1995), comportent un module d'exposition de l'homme par le biais d'une consommation d'eau souterraine. La concentration en polluant dans l'eau souterraine est estimée à l'aide de formules simplifiées qui supposent un mélange parfait entre le flux polluant émis par la source et un flux d'eau propre dans l'aquifère.

Le logiciel HESP, par exemple, utilise la formule suivante :

$$C_a = C_s L_i / (L_i + q h)$$

où :

C_a = concentration en polluant dissous dans l'aquifère après « mélange parfait »

C_s = concentration en polluant dissous dans l'eau provenant de la source de pollution

L = longueur de la zone source dans la direction d'écoulement des eaux souterraines

i = infiltration (pluie efficace) à travers la zone source

q = flux de Darcy dans l'aquifère

h = épaisseur de la « couche de mélange » dans l'aquifère

Ce type de formule simplifiée ne permet pas d'obtenir une estimation réaliste de l'impact d'une source de pollution sur les eaux souterraines. D'une part, la physique des écoulements n'est pas respectée. En effet, le flux polluant émis par la source ne se mélange pas de manière instantanée et homogène avec l'eau de l'aquifère. Le mélange s'effectue de manière progressive par dispersion latérale du flux.

Par ailleurs, plusieurs mécanismes ou propriétés ne sont pas pris en compte :

- le comportement du terme source, dont la concentration peut varier au cours du temps ;
- l'hétérogénéité du milieu aquifère, qui contribue à la dispersion dans les trois directions de l'espace ;
- une éventuelle dilution par de la recharge (une pluie efficace) entre la source et la cible ;
- une éventuelle dégradation du polluant...

Le logiciel RBCA utilise la solution analytique de Domenico et Robbins (1985) pour estimer, après mélange homogène du flux polluant au droit du site, la dispersion tri-dimensionnelle vers l'aval hydraulique. On notera que la solution de Domenico et Robbins est une solution approchée qui ne donne pas des résultats satisfaisants pour des temps relativement faibles. En régime permanent toutefois, les différences observées avec des solutions « exactes » (voir Wexler, 1992) sont faibles et la solution de Domenico et Robbins peut être jugée acceptable.

En conclusion, si on souhaite obtenir une estimation un tant soit peu fiable, et basée sur des observations de terrain, de l'impact d'une source de pollution sur les eaux souterraines, on s'orientera alors vers des outils qui permettent de valoriser l'information disponible, plutôt que vers des outils mettant en œuvre des formules mathématiques très simplifiées (dites « de coin de table »).

4.2.5. Rappel des règles de bonne pratique en matière d'utilisation des modèles

Par modèle, on entendra ici non le modèle numérique déjà intégré dans le logiciel mais le modèle construit par l'utilisateur pour représenter sa propre réalité de terrain, ce modèle n'étant que l'expression concrète du modèle numérique général inclus dans le logiciel.

Ce modèle utilisateur est l'aboutissement de nombreuses étapes allant de l'élaboration d'un modèle conceptuel à la validation du modèle construit.

a) Modèle conceptuel

C'est une étape nécessaire, à partir de laquelle le modèle utilisateur sera construit. La réflexion doit porter sur la meilleure façon de représenter le problème de pollution compte tenu des outils et des données disponibles.

Ce modèle pourra être à 1, 2 ou 3 dimensions d'espace, et pourra intégrer ou non la zone non saturée :

- modèle 1D : en général pour simuler seulement le transit vertical dans la zone non saturée ;
- modèle 2D en coupe verticale (x, z) s'il existe un plan de symétrie ;
- modèle 2D plan (x, y) : pour traiter une pollution de nappe à grande échelle ;
- modèle 3D pour traiter le problème dans toute sa généralité.

Les aspects hydrodynamiques sont fondamentaux car ils conditionnent les trajectoires et les vitesses de migration. Il faudra donc en conséquence délimiter au mieux la zone d'intérêt et bien choisir les conditions à imposer sur ces limites.

Néanmoins, le modèle doit être construit en fonction du problème de pollution et non pas en fonction de l'hydrodynamique : ainsi un modèle plan 2D pourra très bien être satisfaisant pour simuler une nappe (cas général, car la charge hydraulique ne varie pratiquement pas sur une verticale pour des nappes étendues et peu épaisses) mais sera bien sûr tout à fait inadapté pour reproduire une stratification verticale de la pollution. Dans un modèle plan 2D il y a automatiquement une dilution du polluant sur toute l'épaisseur aquifère d'où une sous-estimation des concentrations dans une première tranche de profondeur.

Suivant la durée des simulations prévue et l'ampleur des fluctuations de la nappe, il faudra opter soit pour un régime permanent, soit pour un régime transitoire.

b) Construction du modèle numérique

C'est le passage du modèle conceptuel au modèle utilisateur par structuration du jeu de données et de paramètres sous la forme spécifiée par le logiciel choisi.

Si le choix se porte sur un logiciel aux différences finies, la taille des mailles devra être fixée de façon à ce que les critères de Peclet et Courant soient respectés au mieux de façon à minimiser la diffusion numérique.

c) Calage

Le calage du modèle hydrodynamique consiste à reproduire au mieux les observations piézométriques disponibles (cartes et/ou chroniques). Ce calage permet d'obtenir le champ de perméabilité qui était *a priori* inconnu (sauf peut-être en quelques zones testées par pompages d'essai).

Un calage hydrochimique serait également souhaitable pour mieux cerner les paramètres hydrodispersifs mais, la plupart du temps, les données sur le suivi de la migration d'un élément manquent.

d) Validation

Idéalement, le modèle doit être validé sur des données non utilisées au cours du calage, de façon à tester son aptitude à la prévision.

e) Analyse des incertitudes

Idéalement, elle devrait toujours conclure une modélisation car elle permet d'évaluer les incertitudes sur les prévisions, compte tenu des incertitudes sur les paramètres du modèle.

5. Le suivi de l'évolution pour réduire les incertitudes liées aux prévisions

5.1. PRÉVISION DU COMPORTEMENT DES POLLUANTS DANS LES SOLS : INCERTITUDES

5.1.1. Les différentes sources d'incertitude

Le milieu souterrain ne peut être connu que de manière incomplète. En effet, notre appréhension de ce milieu est toujours plus ou moins indirecte : mesures géophysiques, étude d'échantillons provenant de forages, observations dans des tranchées réalisées dans la partie superficielle du sol, etc. Il en découle une incertitude concernant la structure du sous-sol et en particulier la répartition spatiale des caractéristiques du sol qui influencent le comportement des polluants.

Comme il a été vu précédemment, le comportement des polluants dans le sous-sol est étroitement lié à l'écoulement de l'eau dans le sol. On pourra distinguer les incertitudes qui sont liées à ces écoulements, de celles qui sont plus spécifiques aux phénomènes de transport. Parmi les paramètres qui influencent les écoulements on citera :

- la porosité ;
- la perméabilité ;
- la compressibilité du sol ;
- l'éventuelle présence de fractures, ou de cheminements préférentiels au sens large ;
- les conditions de pression d'eau aux limites du domaine considéré...

Parmi les paramètres qui influencent plus particulièrement le transport des polluants on pourra citer :

- la dispersivité ;
- la température ;
- la densité ;
- la fraction organique du sous-sol (adsorption des polluants organiques) ;
- les surfaces d'adsorption (oxi-hydroxides) dans le cas des métaux ;
- la présence d'accepteurs d'électrons (phénomènes de dégradation)...

Plus on dispose de mesures, plus l'incertitude relative à ces différents paramètres est réduite, mais il est illusoire de penser qu'elle puisse être éliminée tout à fait. Par contre,

plus on dispose de mesures, plus on sera à même d'effectuer des estimations fiables pour compléter l'information.

5.1.2. Le traitement des incertitudes

a) Analyse de sensibilité et évaluation de « scénarios »

L'analyse de sensibilité consiste à faire varier un à un, ou simultanément, les valeurs des paramètres du modèle de comportement du polluant dans le sous-sol, et à étudier l'influence de ces variations sur les résultats des calculs. Cette technique permet, dans un premier temps, d'identifier quels sont les paramètres qui ont le plus d'influence sur l'estimation du comportement. Lorsque ces paramètres sont identifiés, et si des plages d'incertitude peuvent être définies pour les valeurs de ces paramètres, des calculs peuvent être effectués pour différentes combinaisons de valeurs. L'inconvénient de cette approche est qu'elle n'est pas systématique et laisse une large part au jugement du modélisateur. Par ailleurs, plusieurs variations de paramètres qui, individuellement, ont un effet majorant sur le résultat du calcul, peuvent parfois s'annuler mutuellement.

b) Analyse géostatistique

Une telle analyse se prête à des variables qui, dans la nature, présentent une structure spatiale (on parle de variables « régionalisées » ; Matheron, 1970). C'est le cas notamment de la perméabilité (ou conductivité hydraulique), qui est étroitement liée aux structures géologiques (dépôts argileux dans des sables par exemple).

L'outil de base de l'analyse géostatistique est le variogramme (ou semi-variogramme). Cet outil mathématique permet d'identifier une distance à partir de laquelle deux valeurs d'un paramètre sont corrélées. Si un paramètre présente une structure spatiale, des valeurs de ce paramètre mesurées en des points rapprochés auront plus de chances d'être similaires que si les points de mesure sont éloignés. A partir de cette information, la géostatistique permet d'estimer des valeurs en des points où aucune mesure n'a été effectuée (par la technique du « krigeage »). Ainsi, on génère des champs de valeurs qui respectent la structure statistique des données mesurées. On peut calculer par ailleurs des erreurs sur les estimations.

La géostatistique trouve de nombreuses applications dans le domaine de l'environnement : estimation de concentrations en polluants dans les sols pollués ou dans les eaux souterraines, genèse de champs de perméabilité pour le calcul des écoulements d'eau ou de transfert des polluants dans le sous-sol (voir par exemple Renardeau *et al.*, 1994 ; Zimmerman *et al.*, 1998). RamaRao *et al.*, (1994) appliquent des techniques de simulations conditionnelles pour générer des champs de perméabilité (ou de transmissivité) qui respectent à la fois les mesures de perméabilité, mais également les données de pression d'eau (par calage des données mesurées et calculées par un modèle d'écoulement).

Pour ce qui concerne le transfert des polluants dans le sous-sol, une source importante d'incertitude est liée au problème dit de « non-unicité » : plusieurs champs de perméabilité, toutes également probables, peuvent permettre de caler le modèle d'écoulement par rapport aux données mesurées. Par contre, en terme de transport de polluants, chaque champ peut donner lieu à des résultats de concentrations en polluants sensiblement différents.

On notera que l'application de la technique géostatistique suppose que l'on dispose de données en quantité suffisante pour permettre d'identifier une structure qui est statistiquement représentative. La technique atteint ses limites dès lors que l'on ne dispose que de peu de données, ou alors que la structure « naturelle » est perturbée par des éléments imprévisibles de type anthropique (canalisations sur un site pollué par exemple).

c) Simulations Monte Carlo

Lorsqu'un paramètre présente une incertitude de type statistique classique (courbe de Gauss par exemple), la technique de la simulation Monte Carlo permet d'intégrer cette incertitude dans le calcul effectué à partir du modèle de comportement. Cette technique consiste dans un premier temps à échantillonner, de manière aléatoire, les distributions de probabilité cumulées des paramètres, puis à effectuer le calcul à l'aide du modèle. En répétant cette procédure un nombre n de fois, on obtient n résultats du modèle. Ces résultats peuvent alors être exprimés sous la forme d'une distribution de fréquences cumulées qui peut être ensuite comparée à un critère d'acceptabilité (par exemple une concentration maximale tolérable) pour un certain niveau de confiance (voir Vose, 1996).

On notera qu'en matière d'évaluation des risques liés aux sites et sols pollués, c'est cette méthode qui est appliquée le plus souvent (voir par exemple Labieniec *et al.*, 1997). Dans la pratique, elle se heurte au problème de l'attribution de distributions de densités de probabilité dans le cas de paramètres pour lesquels on ne dispose que de peu d'information. Dans ce cas, il n'est pas possible d'identifier des distributions qui soient statistiquement représentatives. Très souvent, les études de terrain permettent d'identifier des plages de valeurs « possibles », mais pas nécessairement des distributions de probabilité. Or le calcul Monte Carlo a pour effet d'éliminer (lors de la comparaison avec un critère d'acceptabilité) des scénarios associant des valeurs jugées peu probables (ces scénarios ont des probabilités presque nulles) mais qui sont néanmoins possibles. Ceci peut avoir une influence non sécuritaire sur l'estimation du risque (voir Guyonnet *et al.*, 1999).

d) Calcul en nombres flous

Lorsque les données de terrain disponibles sont incomplètes ou imprécises, une représentation statistique n'a parfois pas de sens. Il vaut mieux dans ce cas présenter l'incertitude en termes de possibilités plutôt que de probabilités. La théorie des

possibilités (Zadeh, 1965, 1978) permet de prendre en compte ce type d'information dans l'analyse, notamment à l'aide du calcul en nombres flous.

Lors d'un calcul en nombres flous, les paramètres qui influencent le résultat des calculs sont représentés par des nombres flous qui décrivent la vraisemblance que le paramètre prenne telle ou telle valeur. Les valeurs sont donc jugées « possibles » plutôt que « probables ». Le calcul en nombres flous consiste à sélectionner des valeurs de paramètres pour chaque niveau de vraisemblance, et à trouver le minimum et le maximum du résultat du calcul. Ces extrêmes servent à constituer le résultat du calcul sous la forme d'un nombre qui est également flou. La théorie des possibilités permet alors de comparer ce résultat flou à un critère d'acceptabilité. Si cette méthodologie demeure encore relativement peu appliquée, elle offre des perspectives intéressantes car la nature de l'information dont on dispose dans la pratique est souvent de nature imprécise ou vague.

On notera que des travaux sont actuellement en cours (Guyonnet *et al.*, 2001) qui visent à combiner les approches Monte Carlo et par nombres flous dans un même calcul du modèle de comportement des polluants. Une telle approche « hybride » permet en effet de représenter l'incertitude liée aux paramètres du modèle d'une manière qui est plus cohérente avec l'information dont on dispose dans la pratique.

5.2. DESCRIPTION DU DIMENSIONNEMENT D'UN RÉSEAU DE SUIVI DE LA QUALITÉ DE LA NAPPE

Il est question ici du suivi de qualité lié à la présence d'une pollution potentielle dans le voisinage d'une ressource en eau souterraine, et non du suivi de la qualité de l'eau exploitée en vue d'un usage, notamment potable.

5.2.1. Réseau de suivi

Le suivi de la qualité de la nappe s'effectue à partir d'un ensemble de piézomètres disposés autour et en aval de la source de contamination potentielle. Le nombre, la position et la profondeur sont définis sur la base d'une étude hydrogéologique (AFNOR, 2000 en préparation).

En particulier, la distance entre source de pollution potentielle et implantation d'un piézomètre est fonction de la vitesse estimée de transfert.

La nature du polluant influe également sur la définition du piézomètre. Si le polluant est très soluble ou de densité inférieure à 1, un piézomètre pourra ne pénétrer que partiellement le niveau aquifère. Si le polluant est de densité supérieure à 1 (ex. : DNAPL), le piézomètre devra atteindre le mur de l'aquifère, faute de quoi la pollution pourrait être sous-estimée ou ignorée.

5.2.2. Programme de suivi (monitoring)

Le suivi de la qualité de la nappe sera basé sur des prélèvements effectués régulièrement dans les différents piézomètres. Le prélèvement initial sera effectué après un pompage suffisant pour assurer le renouvellement du piézomètre par l'eau de la nappe. Par contre, les prélèvements périodiques pourront dans la majorité des cas être effectués sans purge de l'ouvrage (Newell *et al.*, 2000).

Les prélèvements devront être analysés par un laboratoire spécialisé en analyse de l'eau. Dans la plupart des cas, il sera nécessaire de faire appel à un laboratoire agréé par le Ministère chargé de l'Environnement, le plus souvent accrédité par le COFRAC au titre du programme 100 (Jeannot *et al.*, 2000). Les substances à doser sont les polluants présents sur le site, ainsi que leurs principaux produits de dégradation. L'absence d'un polluant dans le prélèvement initial d'un piézomètre n'autorise pas à renoncer à l'analyser dans les prélèvements suivants, le transfert pouvant s'effectuer avec retard.

6. Recommandations finales pour la réalisation des EDR-Eau

6.1. DONNÉES DE BASE

La ressource devra être précisément décrite : nature des eaux, utilisation actuelle et prévisible, activités industrielles, urbaines ou agricoles pouvant avoir un impact ; impacts identifiés ou potentiels.

Le système étudié devra être précisément décrit dans sa géométrie : volume de l'aquifère, conditions aux limites, champ captant, et les conditions du volume étudié : topographie, réseau hydrographique, géologie, climat, pédologie, végétation, etc.

Une description du problème potentiel aidera à bien poser les conditions de l'étude ; on fournira les références d'études antérieures relatives à ce problème ou à cette ressource.

6.2. ACQUISITION DES DONNÉES SUR L'EAU

Les données hydrogéologiques existantes sur l'aquifère et le transport seront identifiées et contrôlées. Afin de préciser les paramètres du modèle, il pourra être nécessaire d'acquérir des données complémentaires par le moyen notamment de forages ou d'essais hydrauliques.

Il peut être nécessaire de préciser aussi certains points sur les écoulements de surface.

6.3. ACQUISITION DES DONNÉES SUR LES SOLS

Les données disponibles sur la nature des sols seront importantes pour la compréhension des phénomènes d'infiltration et le comportement de la zone non saturée.

Au-delà de la simple mesure des teneurs en contaminants dans les sols, les analyses à caractère pédologique peuvent fournir des informations sur le climat rédox ou acidobasique des sols, donc le comportement des polluants à l'infiltration : il est donc important de les rassembler.

Lorsque la source est un corps solide (déchets, etc.), une caractérisation précise de celui-ci sera nécessaire pour modéliser le comportement de diffusion.

6.4. MODÉLISATION

Le modèle utilisé pour la réalisation de l'EDR devra être explicitement mentionné, en précisant ce à quoi il est destiné (modèle d'écoulement, de transport de contaminants, modèle géochimique, modèle de risque...).

Excepté pour les modèles les plus courants, on ajoutera :

- le fournisseur et la source de documentation ;
- des références d'utilisations précédentes ;
- les bases mathématiques et numériques le sous-tendant ;
- la justification de la validité de ce modèle dans les conditions du site.

Pour les résultats de la modélisation elle-même, on précisera les conditions dans lesquelles elle a été réalisée, les choix effectués (tels que les conditions aux limites) et les limites de validité. Un test de sensibilité du modèle à la variation des paramètres choisis sera effectué, ses conditions et résultats seront fournis.

7. Conclusion

Le présent guide a pour objectif de faire le point sur les différents facteurs qui influent sur le comportement des polluants dans les sols et notamment ceux qui contrôlent le transfert des polluants vers les ressources en eau souterraine. Le comportement d'un polluant dans le sol et dans le sous-sol dépend directement de ses propriétés intrinsèques. Tous les polluants présents lors d'une pollution diffuse ou chronique ne se comporteront donc pas de la même manière.

L'impact de ces polluants sur le milieu souterrain dépend en outre de ses caractéristiques spécifiques à l'échelle locale (perméabilité, porosité, teneur en eau, etc.), ainsi que des variations spatiales de ces grandeurs. La connaissance de ces caractéristiques locales nécessite des études de terrains relativement détaillées ; c'est l'objet du diagnostic approfondi préalable à l'évaluation détaillée des risques sur les ressources en eau.

D'une manière générale, l'interaction entre les polluants et les milieux traversés (sol et sous-sol) aboutira à ralentir la migration du polluant. Le transfert de la pollution sera donc plus lent ou atténué par rapport au transfert de l'eau à travers le milieu. Cette atténuation, ou ce retard, dépend à la fois des propriétés des substances polluantes et de celles des milieux. Ces propriétés doivent être reconnues avant le choix d'un modèle de transfert.

Un aspect délicat de l'EDR-Eau est le choix du modèle de transfert, utilisé pour prévoir l'évolution de la pollution et son impact potentiel sur une cible vulnérable. D'une manière générale, on s'attachera à sélectionner ce modèle sur la base d'un modèle conceptuel du site établi sur la base des résultats de la phase de diagnostic, plutôt qu'à choisir *a priori* un outil de calcul, et supposer en quelque sorte que « le terrain colle au modèle ».

Le modèle conceptuel constitue inévitablement une simplification par rapport à la réalité. Il s'agit donc de savoir quelles simplifications sont tolérables compte tenu, notamment :

- du degré de détail de la réponse qui paraît adaptée au problème posé ;
- des mécanismes contrôlant le comportement que l'on souhaite reproduire ;
- du degré de détail des données dont on dispose.

Etant donné les incertitudes irréductibles inhérentes à l'évaluation prévisionnelle de l'impact d'une source de pollution sur les ressources en eau, il convient de souligner en conclusion l'importance fondamentale du réseau de suivi de l'évolution de la qualité de la ressource, élément indispensable à la gestion préventive des sites et sols pollués.

Bibliographie

- AFNOR (2000) - Méthode de détection et de caractérisation des pollutions : réalisation d'un forage de la qualité de l'eau souterraine au droit d'un site potentiellement pollué. Fascicule de documentation FD X 31-615 (*en préparation*).
- ASTM (1995) - Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. American Society for Testing and Materials, ASTM E 1739-95, PA, USA.
- BRGM (1997) - Conception d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines au droit d'un site de stockage de déchets, ultimes ou non. Guide méthodologique. *Documents du BRGM*, n° 273.
- BRGM (2000a) - Gestion des sites (potentiellement) pollués. Évaluation simplifiée des risques et classification des sites. Version 2. Editions BRGM.
- BRGM (2000b) - Gestion et traitement des sites pollués. Diagnostic approfondi et évaluation détaillée des risques. Guide technique. Editions BRGM.
- Domenico P., Robbins G. (1985) - A new method of contaminant plume analysis. *Ground Water*, vol. 23, n° 4, p. 476-485.
- Faust C.R. *et al.* (1989) - Simulation of three dimensional flow of immiscible fluids within and below the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 25, n° 12.
- Forsyth P.A. (1988) - Simulation of non aqueous phase groundwater contamination. *Advances in Water Resources*, vol. 18.
- Galya (1987) - A horizontal plane source model for ground water transport. *Ground Water*, 25, n° 6.
- Guyonnet D. (1998) - Approche mathématique de l'impact des sites contaminés sur les eaux souterraines dans un contexte d'analyse de risque. Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Guyonnet D., Bourguin B., Chilès J.P., Fargier H., Côme B. (2001) - Prise en compte de l'incertitude dans l'évaluation du risque d'exposition : cas d'un site pollué par du cadmium. Journée scientifique de l'Industrie Minérale et Environnement (IME), février 2001.
- Guyonnet D., Côme B., Perrochet P., Parriaux A., 1999 - Comparing two methods for addressing uncertainty in risk assessments. *Journal of Environmental Engineering*, 125, 7, p. 660-666.

- Jeannot R., Lemière B., Chiron S. (2000) - Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Rap. BRGM R 50128, 110 p., 44 fig, 3 ann.
- Kueper B.H., Frind E.O. (1991) - Two-phase flow in heterogeneous porous media. 1) Model development. 2) Model application. *Water Resources Research*, 27, n° 6.
- Labieniec P. Dzombak D., Siegrist R. (1997). « Evaluation of uncertainty in a site-specific risk assessment ». *Journal of Environmental Engineering*, 123(3), p. 234-243.
- Matheron G. (1970) - La théorie des variables régionalisées et ses applications : Fascicule 5. Centre de Géostatistique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 212 p.
- Mc Bride M. (1994) - Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, 352 p.
- Newell C.J., O'Connor J.A. (1998) - Characteristics of Dissolved Petroleum Hydrocarbon Plumes. *American Petroleum Institute Bulletin*, n° 8, 8 p.
- Newell C.J., Lee R.S., Spexet A.H. (2000) - No-Purge Groundwater Sampling : An Approach for Long-Term Monitoring. *American Petroleum Institute Bulletin n°12*, 8 p.
- Nichols E.M., Einarson M.D., Beadle S.C. (2000) - Strategies for Characterizing Subsurface Gasoline Releases Containing MTBE. *American Petroleum Institute Bulletin n°11*, 8 p.
- Pellet (1994) - Polluants organiques courants : caractéristiques physico-chimiques et comportement dans le milieu naturel. Rapport ANTEA A00495, Juin 1994.
- Pinder G., Abriola L. (1986) - On the simulation of non aqueous phase organic compounds in the subsurface. *Water Resources Research*, 23, n° 12.
- RamaRao S.B., Marsh La Venue A., de Marsily G., Marietta M. G. (1994) - Pilot point methodology for automated calibration of an ensemble of conditionally simulated transmissivity fields 1. Theory and computational experiments. *Water Resources Research*, 31, n° 3, p. 475-493.
- Sims R.C., Sorensen D.L., Sims J.L., McLean J.E., Mahmood R., Dupont R.R. (1984) - Review of In-place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soils, Vol. 2: Background Information for In-Situ Treatment. Rapport EPA-540/ 2-84/003b, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- US-EPA/SWER (2000) - Proceedings of the Ground-Water/Surface-Water Interactions Workshop. Rapport EPA/542/R-00/007, United States Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460.

- Veerkamp W., Berge W. (1995) - The concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. Version 2.10b. SHELL Internationale Petroleum Maatschappij B.V., The Hague.
- Vose D. (1996). « Quantitative risk analysis - A guide to Monte-Carlo simulation modelling ». John Wiley & Sons Ltd.
- Wexler E. (1992) - Analytical solutions for one-, two, and three-dimensional solute transport in groundwater systems with uniform flow. Dans : Techniques of Water Resources Investigations of the United States Geological Survey, Chapter B-7, Book 3, Applications of Hydraulics.
- Zadeh L. (1965) - « Fuzzy Sets ». *Information and Control*, 8, p. 338-353.
- Zadeh L. (1978). « Fuzzy sets as a basis for a theory of possibility ». *Fuzzy Sets and Systems*, 1, p. 3-28.
- Zimmerman D., de Marsily G., Gotway C., Marietta M., Axness C., Beuheim R., Bras L., Carrera J., Dagan G., Davies P., Gallegos D., Galli A., Gomez J. (1998) - A comparison of seven geostatistically based inverse approaches to estimate transmissivities for modeling advective transport by groundwater flow. *Water Resources Research*, vol.34, n° 6.

Sites Internet

AIHA : <http://www.aiha.org/>
Basic Env Tech : http://faculty.ucc.edu/engineering/nathanson/relevant_web_sites.htm
Canadian Environmental Assessment Agency : <http://www.ceaa.gc.ca/>
CSIRO Australia - Scientific and Industrial Research : <http://www.csiro.au/>
The OPUS-IA project (Transport of Organic Pollutants in Unsaturated Soil)
: www.dgrwww.epfl.ch/PAS/opus.fr.html
Environmental Agencies of the World – NIPR :
<http://www.worldbank.org/nipr/epas.htm>
Euro Env Agency - Policy measures and instruments :
<http://themes.eea.eu.int/theme.php/improvement/policy>
Federal Remediation Technologies Roundtable : <http://www.frtr.gov>
INRA Courrier de l'environnement : <http://granit.jouy.inra.fr/dpenv/pa.htm>
TOF Quelques Textes Officiels Français : <http://www.adminet.com/jo/tof.html>
UK-EPA Groundwater and Contaminated Land Issues : <http://www.environment-agency.gov.uk/gwcl/>
WHO Drinking Water Quality Guidelines :
http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/GDWQindex.html
CLU-IN Publications and Software : <http://clu-in.org/pub1.htm>
Hazardous Waste Clean-Up Information (CLU-IN) : <http://clu-in.org/>
Compilation of National Recommended Water Quality Criteria and EPA's Process for
Deriving New and Revised Criteria : <http://www.epa.gov/ost/standards/wqcriteria.html>
Enviro\$en\$e - US EPA : <http://es.epa.gov/>
EPA - Databases and Software - Media Information :
<http://www.epa.gov/epahome/dmedia.htm>
Liens ministère Eenvt : <http://www.environnement.gouv.fr/liens/liens.htm>
National Library for the Environment : <http://www.cnie.org/nle/>
National Technical Information Service (NTIS) : <http://www.ntis.gov/>
Scientific Software Group (modèles) <http://www.scisoftware.com>
US Department of Energy Office of Environmental Management (EM) :
<http://www.em.doe.gov/>
US EPA Terms of Environment : <http://www.epa.gov/OCEPAterms/>
US EPA, chemicals list : <http://www.epa.gov/opptintr/chemtest/hpv.htm>
US-EDF Scorecard : <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/index.tcl>
US-EPA SEP Database : <http://es.epa.gov/oeca/sep/>
USGS - On-Line Water Reports : <http://water.usgs.gov/wrd012.htm>
<http://wwwmn.cr.usgs.gov/umis/foreword.html>
USGS NAWQA water quality : <http://co.water.usgs.gov/trace/>
USGS-NAWQA National Analysis of Trace Elements in Ground Water, Surface Water,
Sediment, and Tissue : <http://co.water.usgs.gov/trace/>
Groundwater remediation technologies analysis center, publications :
<http://www.gwrtac.org/pdf/>

BRGM
Service Reprographie
Impression et façonnage



DOCUMENT PUBLIC

***Guide sur le comportement des polluants
dans les sols et les nappes***
***Applications dans un contexte d'Évaluation Détaillée
des Risques pour les ressources en eau***

ANNEXES

**Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 99-F-194
et de la convention MATE/DPPR 13/1999, étude 3**

**B. Lemière, J.J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, Ph. Baranger,
avec la collaboration de
D. Darmendrail, P. Conil**

**février 2001
BRGM/RP-50662-FR**



Liste des annexes

ANNEXE 1 - Glossaire et définitions	5
A1.1. Terminologie chimique	7
A1.2. Familles de substances	7
A1.3. Définitions relatives aux sols, aux ressources en eau et à l'évaluation de risque	8
ANNEXE 2 - Propriétés du sol et du sous-sol	23
A2.1. Le sol	25
A2.2. Le sous-sol, les milieux souterrains et aquifères	26
ANNEXE 3 - Lois, variables et paramètres descriptifs des écoulements	31
A3.1. Généralités	33
A3.2. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas des nappes	33
A3.3. Écoulement d'une seule phase (pollution miscible) : cas de la zone non saturée	35
A3.4. Milieu poreux saturé par plusieurs phases : pollution non miscible	38
ANNEXE 4 - Lois, variables et paramètres descriptifs des caractéristiques physico-chimiques du milieu	45
A4.1. Phénomènes physico-chimiques généraux et définitions	47
A4.2. Processus au niveau du terme source	54
A4.3. Processus au niveau de l'interface source-vecteur (solide-eau)	57
A4.4. Processus au niveau du vecteur de transport, affectant le transport proprement dit	63

ANNEXE 5 - Évaluation du transfert depuis le terme source vers le récepteur	73
A5.1. Approche du problème via une solution analytique	75
A5.2. Modèles numériques	77
A5.3. Modélisation	79
ANNEXE 6 - Bibliographie des annexes	85

ANNEXE 1

Glossaire et définitions

A1.1. TERMINOLOGIE CHIMIQUE

Soluté :	<i>corps dissous dans un solvant</i>
Solvant :	<i>corps qui en dissout un autre</i>
Ion :	<i>atome ou groupe d'atomes chargé</i>
Cation :	<i>ion chargé positivement</i>
Anion :	<i>ion chargé négativement</i>
Valence :	<i>charge d'un ion</i>
Molécule :	<i>agrégat d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons chimiques et possédant une configuration géométrique définie.</i>
Mole :	<i>ensemble de N molécules d'un corps pur</i>
Salinité :	<i>somme exprimée en mg/l des cations et des anions.</i>

Définition des unités de concentration

ppm	<i>(partie par million) : rapport de masse de l'espèce dissoute (mg) sur la masse de solution en kg</i>
mg/l	<i>Masse de l'espèce dissoute (mg) par litre de solution</i>
Molarité	<i>en mol/l : nombre de moles de l'espèce dissoute par unité de volume</i>
Formalité	<i>en mol/kg : nombre de moles de l'espèce dissoute par kg de solution</i>
Molalité	<i>(unité rigoureuse mais difficilement utilisable), en mol/kg : nombre de moles de l'espèce dissoute par kg de solvant (H₂O pure)</i>

A1.2. FAMILLES DE SUBSTANCES

COV :	<i>(en anglais : VOCs ou Non-Halogenated Volatile Organic Compounds) Groupe hétérogène de composés organiques défini par les propriétés physiques (forte volatilité) et/ou le comportement hydrochimique (circulation sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité du sol). Dans certains documents français, on trouve le terme COV appliqué aux hydrocarbures aliphatiques halogénés volatils (en anglais : Halogenated VOCs).</i>
CAV ou BTEX	<i>hydrocarbures aromatiques volatils : famille de composés contenant un cycle benzénique C₆, sur lequel se branche une large variété de substituants. L'acronyme BTEX est formé des initiales des CAV les plus usuels : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.</i>
CFC	chlorofluorocarbones <i>Famille d'hydrocarbures aliphatiques halogénés, avec au moins un chlore et un fluor en substitution.</i>

DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquids <i>Cet acronyme courant n'a pas d'équivalent français usuel. Il dérive de l'acronyme moins fréquent NAPL. Il regroupe tous les composés organiques de densité supérieure à 1, se séparant de l'eau, et formant une phase distincte au fond des nappes phréatiques. Dans certains documents français, on trouve le terme DNAPL appliqué aux hydrocarbures aliphatiques halogénés, parfois sans tenir compte de leur densité.</i>
HAP ou PAH	hydrocarbures aromatiques polycycliques : groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone.
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquids <i>Cet acronyme regroupe tous les composés organiques de densité inférieure à 1, se séparant de l'eau, et formant une phase distincte en surface des nappes phréatiques.</i>
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquids <i>Acronyme moins fréquent que DNAPL. On pourrait le traduire par Contaminants Liquides Organiques Insolubles (dans l'eau) ou Immiscibles. Il regroupe donc tous les composés organiques se séparant de l'eau, et formant une phase distincte des nappes.</i>
PCB	Polychlorobiphényles (PCB) et Polychloroterphényles (PCT) , famille de composés basés sur les groupements bi- ou terphényle (2 ou 3 cycles benzéniques accolés)
PEP	<i>propulseurs, explosifs, pyrotechniques : ce regroupement correspond aux explosifs et substances militaires.</i>
SVOC	<i>(en anglais : Semi-Volatile Organic Compounds)</i> <i>Groupe de composés organiques défini par les propriétés physiques (volatilité moindre, tension de vapeur inférieure à 5,35 bar) et les protocoles analytiques en résultant (nécessité d'une extraction préalable).</i>

A1.3. DÉFINITIONS RELATIVES AUX SOLS, AUX RESSOURCES EN EAU ET À L'ÉVALUATION DE RISQUE

Les définitions ci-après sont extraites de l'annexe 11 du Guide EDR (BRGM, 2000). Elles ont été proposées, pour les termes les plus fréquemment utilisés, afin de permettre une utilisation cohérente des différents outils élaborés dans le cadre de la mise en

œuvre de la politique nationale en matière de gestion et de traitement des sites et sols pollués :

- guide Diagnostic initial – Evaluation Simplifiée (BRGM, 2000) ;
- guide Diagnostic approfondi et évaluation détaillée des risques (BRGM, 2000 pour la partie Eau) ;
- guide Gestion des sites pollués (en cours d'élaboration).

Après discussion dans les différents groupes de travail nationaux « gestion et traitement des sites et sols pollués », il a été convenu de retenir des définitions compréhensibles pour tous les publics, et non les éventuelles définitions réglementaires, techniques ou scientifiques.

ABSORPTION : Pénétration d'une substance à travers une barrière d'échange (cf. barrières d'échange) avec l'organisme.
Synonyme anglosaxon : Absorption.

ANALYSE DE SENSIBILITÉ : Analyse ayant pour but de quantifier, dans un modèle, l'influence des variables d'entrée sur la variable de sortie. L'analyse consiste à changer la valeur d'une variable d'entrée à la fois, en laissant les autres paramètres d'entrée à leur valeur nominale. Les sensibilités de toutes les variables d'entrée sur la variable de sortie sont comparées.
Synonyme anglosaxon : Sensibility analysis.

AQUIFÈRE : Terrain perméable, contenant une nappe d'eau souterraine, suffisamment conducteur pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe et le captage de quantités d'eau appréciables.
Equivalent anglosaxon : Aquifer.

ARGILE : Terme désignant soit une fraction granulométrique (ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2 μm), soit un minéral (famille de silicates en feuillets dont les cristaux excèdent parfois 2 μm et possédant des propriétés très particulières notamment en ce qui concerne la fixation et l'échange d'ions), soit une roche (roches sédimentaires ou résiduelles à grain très fin contenant au moins 50 % de minéraux argileux).
Equivalent anglosaxon : Clay, Claystone.

BIOACCUMULATION : Processus d'accumulation d'une substance dans toute ou partie d'un organisme vivant, via la chaîne alimentaire ou un écosystème. Processus d'échange entre un être vivant et son milieu, entraînant des concentrations plus élevées à l'intérieur de cet organisme que dans son environnement ou sa nourriture.
Equivalent anglosaxon : Bioaccumulation.

BIODÉGRADABILITÉ : Aptitude potentielle d'une substance organique à être biodégradée, généralement par des micro-organismes.

Equivalent anglosaxon : Biodegradability.

BIODÉGRADATION : Décomposition, plus ou moins rapide, de certaines substances (ex. : matière organique), en molécules plus simples, résultant des actions complexes d'organismes vivants, aérobies ou anaérobies. La dégradation peut être incomplète (modification de la structure initiale de la molécule) ou complète (transformation en substances inorganiques, tels que CO₂, CH₄...).

Equivalent anglosaxon : Biodegradation.

BIODISPONIBILITÉ : Aptitude d'une substance présente dans l'environnement à être prélevée et absorbée par un organisme vivant et disponibilité pour interagir avec les processus métaboliques de cet organisme.

Synonyme anglosaxon : Bioavailability.

BIOTRAITEMENT : méthodes de traitement biologique utilisant les activités naturelles enzymatiques des micro-organismes pour transformer, dégrader, fixer ou immobiliser des polluants rencontrés dans différents milieux (eaux, sols, déchets...).

Equivalent anglosaxon : Bioremediation, Biological treatment.

BRUIT DE FOND : Concentration représentative ambiante en un élément, en un composé, ou en une substance dans un milieu donné. Elle tient compte des concentrations naturelles (fond géochimique naturel) et de celles provenant éventuellement de sources d'origine anthropique autres que celles du site étudié (ex. : pollution diffuse par engrais, pesticides...).

Equivalent anglosaxon : Background level.

CHARGE HYDRAULIQUE : Altitude d'un niveau d'eau par rapport à un plan de référence (exemple : + 20 m NGF - Nivellement Général Français).

CIBLE : Récepteur physique ou environnemental, êtres vivants exposés (homme, faune, flore, eau, bâtiments...) aux effets d'un danger, direct ou indirect, ou soumis à un risque.

Equivalent anglosaxon : Target, receptor.

COEFFICIENT DE PARTAGE CARBONE ORGANIQUE - EAU (K_{oc}) : Rapport entre la quantité de substance adsorbée par unité de poids de carbone organique et la concentration restant en solution à l'équilibre.

Synonyme anglosaxon : Soil organic matter - water partition coefficient, organic carbon adsorption coefficient.

COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL - EAU (K_{ow}) : Rapport entre la concentration d'une substance dans une phase octanol et sa concentration dans une phase aqueuse à l'équilibre. Ce coefficient permet d'indiquer

l'affinité d'une substance entre les phases organique et aqueuse. Il reflète la propension des substances à s'adsorber sur la matière organique présente dans les sols.

Synonyme anglosaxon : Octanol - water partition coefficient.

COEFFICIENT DE PARTAGE SOLIDE - LIQUIDE (Kd OU Kp) : Rapport entre la concentration d'une substance dans un substrat solide (sol, sédiment...) et sa concentration résiduelle dans la phase aqueuse. Ce coefficient est un indicateur des capacités d'adsorption des dites substances sur des substrats solides.

Synonyme anglosaxon : Soil - water partition coefficient.

COMPARTIMENT : Subdivision de l'environnement (synonyme : milieu).
Exemples : air, eau, sol, faune, flore...).

Synonyme anglosaxon : Compartment.

COMPOSÉ ORGANIQUE VOLATIL : Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

(Proposition de directive du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques dues à l'utilisation de solvants organiques volatils dans certaines activités industrielles, n° C99/32, 26/03/1997).

Synonyme anglosaxon : Volatile organic compound

CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE : Aptitude d'un conduit naturel ou d'un ensemble de conduits, dans un milieu aquifère discontinu (fissures, chenaux...) à permettre le mouvement de l'eau, sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique donné, dont la direction diffère en général de celle de l'écoulement.

CONFINEMENT : Tout processus physique ou tout traitement chimique visant à limiter ou à interdire les échanges entre un système, un individu, un espace géographique et son environnement.

Equivalent anglosaxon : Containment.

CONTAMINATION : Présence anormale d'une substance, de micro-organismes dans un milieu, un objet, ou un être vivant. La notion de contamination est appliquée historiquement et dans l'ordre aux micro-organismes, puis aux substances radioactives.

Equivalent anglosaxon : Contamination.

DANGER : Situation ou possibilité pour une substance, du fait de ses caractéristiques ou propriétés intrinsèques, de provoquer des dommages aux personnes, aux biens, à l'environnement, dans des conditions déterminées d'exposition.

Equivalent anglosaxon : Hazard.

DÉCHET : Tout résidu d'un procédé de production, de transformation ou d'utilisation ; toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné, ou que son détenteur destine à l'abandon ; toute substance ou tout objet dont le détenteur a l'obligation de se défaire (Loi n° 75.633 du 15 juillet 1975). La réglementation française distingue les déchets inertes, des banals (déchets ménagers et assimilés), et des industriels spéciaux.
Equivalent anglosaxon : Waste, refuse.

DÉCONTAMINATION : Elimination partielle ou totale des substances dangereuses dans les milieux environnementaux, dans l'intention de restaurer les fonctions de ceux-ci et de les remettre en état pour une utilisation.
Synonyme anglosaxon : Decontamination.

DÉPOLLUTION : Opération qui consiste à traiter, partiellement ou totalement, un milieu pollué (sol, eaux, air) pour en supprimer ou en diminuer fortement le caractère polluant, dans le but de restaurer leurs fonctions et les remettre en état pour un usage.
Equivalent anglosaxon : Decontamination, pollution control.

DÉPÔT : Accumulation de produits divers (matières premières, produits finis, déchets...) stockés en un même lieu, en vrac ou en conteneurs.
Equivalent anglosaxon : Deposit (pile...).

DIAGNOSTIC INITIAL : cf. étude des sols
Synonyme anglosaxon : Preliminary investigation, preliminary assessment.

EAU DOMESTIQUE : Eau utilisée par l'homme pour ses besoins domestiques (cuisine, toilettes, salles de bain, etc.).

EAU INDUSTRIELLE : Eau utilisée dans le cadre d'une installation industrielle (eau de procédé, de refroidissement).

EAU DE RUISSELLEMENT : Eau de pluie s'écoulant sur la surface du sol.
Synonyme anglosaxon : Run-off.

EAU USÉE : Eau ayant été utilisée par l'homme dans le cadre de ses activités domestiques ou industrielles.
Synonyme anglosaxon : Liquid waste, wastewater.

EAUX DE SURFACE : Eaux douces superficielles (toutes les eaux stagnantes et les eaux courantes à la surface du sol en amont de la limite des eaux douces), estuaires (zone de transition à l'embouchure d'un fleuve entre les eaux douces et les eaux côtières) et eaux côtières (eaux situées en deçà d'une ligne dont tout point est situé à une distance d'un mille marin au-delà du point le plus proche de la ligne de base servant pour la mesure de la largeur des eaux territoriales et qui s'étendent, dans le cas des cours d'eau, jusqu'à la

limite extérieure de l'estuaire, le cas échéant) - (proposition de directive cadre sur l'eau - projet COM 97-49 du 26 février 1997)

Synonyme anglosaxon : Superficial waters

EAUX SOUTERRAINES : Toutes les eaux se trouvant sous la surface du sol dans la zone de saturation qui sont en contact direct avec le sol (proposition de directive cadre sur l'eau - projet COM 97-49 du 26 février 1997)

Synonyme anglosaxon : Groundwater

ÉCHANTILLON : Quantité de matière sur laquelle les observations faites peuvent fournir des données sur l'ensemble dans lequel l'échantillon a été prélevé.

Equivalent anglosaxon : Sample.

ÉCHANTILLONNAGE : Action qui consiste à prélever une partie considérée comme représentative d'un milieu en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

Equivalent anglosaxon : Sampling.

ÉCOTOXICITÉ : 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.

EDR-Eau : L'évaluation détaillée des risques liés à un site pollué a pour objectif d'identifier les différents types de risques qui peuvent découler de la pollution, et de quantifier ces risques. L'EDR-Eau traite des risques pour les ressources en eau.

EFFLUENT : Liquide, traité ou non, qui provient d'ouvrages urbains, d'installations individuelles (fosses septiques), d'une activité industrielle ou agricole, et qui est rejeté dans l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Effluent.

ÉMISSION : Rejet dans un milieu, à partir d'une source, de substances solides, liquides ou gazeuses, de rayonnements, ou de formes diverses d'énergies.

Equivalent anglosaxon : Emission.

ÉTUDE DES SOLS : Etude préliminaire d'un site (potentiellement) pollué visant à :

(1) identifier les pollutions potentielles, voire à constater l'impact sur la santé humaine et l'environnement des activités, passées ou présentes, pratiquées sur ce site,

(2) recueillir les informations indispensables pour mettre en oeuvre la méthode d'évaluation des risques simplifiée et de classement des sites en vue de hiérarchiser les priorités d'intervention.

Se référer au logigramme de présentation de la politique nationale de gestion et de réhabilitation des sites et sols pollués.

Ne pas confondre avec la pédologie, science de l'étude des sols.

Equivalent anglosaxon : Preliminary investigation, Preliminary assessment.

ÉVALUATION DES DANGERS : Evaluation des caractéristiques conduisant à des effets indésirables qu'une substance est intrinsèquement capable de provoquer.

Equivalent anglosaxon : Hazard assessment.

ÉVALUATION DES RISQUES : Processus en quatre étapes qui comprend l'identification du potentiel dangereux des substances, l'évaluation de la relation dos – effet, l'évaluation de l'exposition et la caractérisation des risques.

Equivalent anglosaxon : Risk assessment.

FOND GÉOCHIMIQUE NATUREL : Concentration naturelle en un élément, en un composé ou en une substance dans un milieu donné, en l'absence de tout apport extérieur spécifique, tel que l'activité humaine.

Equivalent anglosaxon : Geochemical background.

GRANULOMÉTRIE : Répartition des minéraux par catégorie de grosseur (diamètre).

Equivalent anglosaxon : Granulometry.

IMPACT : Effet d'une action, d'un aménagement, d'une exploitation de matière première... sur un milieu naturel, des organismes, un écosystème, des paysages...

Equivalent anglosaxon : Impact.

IN SITU : Mesure ou traitement en place, dans l'environnement naturel (terme latin).

Kd (ou Kp) (Coefficient de partage eau/solide) : 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.

Koc (Coefficient de partage avec le carbone organique) : Rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration en ce même composé en solution aqueuse à

l'équilibre. La tendance d'un composé à s'adsorber sur un sol dépend de ses propriétés physico-chimiques et de la teneur en carbone organique du sol ou du sédiment. Koc peut être utilisé pour déterminer la répartition d'un composé entre l'eau et le solide.

Kow (Coefficient de partage Octanol/Eau (Water)) : Rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau. Il est utilisé pour estimer, de façon indirecte, la sorption d'une substance organique dans un sol ou le facteur de bioconcentration.

LESSIVAGE : Entraînement par l'eau à travers les horizons de sols des substances fixées sur des particules fines.
Equivalent anglosaxon : Leaching.

LIMONS : Terme désignant soit une fraction granulométrique (particules élémentaires dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 μm), soit des dépôts meubles de dimensions intermédiaires entre les sables et les argiles, d'origine fluviatile, lagunaire ou éolienne (dénommés alors généralement par loess).
Equivalent anglosaxon : Loam, silt.

LITHOLOGIE : Description de la composition des sédiments ou des roches, comprenant les caractéristiques physiques et chimiques, telles que la couleur, la composition minéralogique, la dureté ou la taille des grains.
Equivalent anglosaxon : Lithology.

LIXIVIATION : Dissolution et entraînement de substances d'un solide complexe sous l'action d'un solvant (exemple : eau à travers les horizons d'un sol).
Equivalent anglosaxon : Leaching.

MILIEU : Air, sol, eau et biote (faune, flore et micro-organismes).
Synonyme anglosaxon : Medium.

MOBILITÉ : 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.

MODÈLE : Représentation mathématique d'un phénomène physique, chimique, biologique...
Par extension, logiciel permettant de calculer les résultats d'un modèle mathématique à partir de données de mesure.
Synonyme anglosaxon : Model.

NAPPE (D'EAU SOUTERRAINE) : Eaux souterraines remplissant entièrement les pores d'un terrain perméable (aquifère) de telle sorte qu'il y ait toujours liaison par l'eau entre les pores ; la nappe s'oppose à la zone non saturée sus-

jacente ; une nappe peut recevoir différents qualificatifs relatifs à son gisement (nappe alluviale...), à ses conditions hydrodynamiques (nappe captive ou libre, artésienne...), ou à des caractéristiques de l'eau (nappe salée ou thermale...).

Equivalent anglosaxon : Groundwater.

NIVEAU DE CONFIANCE : Probabilité pour que la valeur réelle soit comprise dans un intervalle de confiance calculé. Un intervalle de confiance au niveau de 95 % de la valeur moyenne \bar{x} d'une concentration calculée à partir d'un échantillon pour lequel il y a n résultats signifie qu'il y a 95 chances sur 100 que l'intervalle contienne la valeur réelle X .

Equivalent anglosaxon : Confidence level.

NIVEAU GUIDE (ou VALEUR GUIDE) : Valeur de référence pour une grandeur (concentration en un élément donné), destinée à servir d'aide à la réflexion ou à la décision. Valeur en règle générale recommandée par une autorité, sans obligation légale, utilisée (avec un jugement professionnel) lors de l'évaluation d'un site pollué.

Equivalent anglosaxon : Guideline, guide value.

NOCIVE : Toute substance ou préparation qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peut entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques.

Synonyme anglosaxon : Harmful

NORME : Spécification technique approuvée par un organisme reconnu à activité normative, pour application rationnelle, répétée ou continue, sur la base des techniques opérationnelles du moment, mais dont l'observation n'est pas obligatoire.

Equivalent anglosaxon : Standard.

PARAMÈTRE : Propriété mesurée ou observée.

Equivalent anglosaxon : Parameter.

PERMÉABILITÉ : Aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'action d'un gradient hydraulique (différence de charge hydraulique entre deux points d'un aquifère par unité de distance, selon une direction donnée) ; cette perméabilité se traduira soit par une vitesse d'infiltration, soit par un coefficient de perméabilité à l'eau ; ce coefficient dépend notamment de l'état de saturation en eau du milieu ; la perméabilité s'exprime en volume d'eau par unité de temps et par unité de surface, mais aussi usuellement par unité de vitesse.

Equivalent anglosaxon : Permeability

PERSISTANCE : Propriété que possède un xénobiotique à demeurer présent dans l'environnement. Elle peut se mesurer par la durée nécessaire pour obtenir une dégradation complète ou partielle (cf. demi-vie).

Equivalent anglosaxon : Persistence.

PIÉZOMÈTRE : Dispositif servant à mesurer une hauteur piézométrique en un point donné de l'aquifère, qui indique la pression en ce point ; il permet l'observation ou l'enregistrement d'un niveau d'eau libre ou d'une pression.
Equivalent anglosaxon : Piezometer, Observation well.

PIÉZOMÉTRIE (ou SURFACE PIÉZOMÉTRIQUE) : Surface idéale qui représente la distribution des charges hydrauliques d'une nappe à écoulement bidimensionnel, ou des charges rapportées à une surface déterminée. Elle est figurée par un ensemble de lignes équipotentielles de charges équidistantes.
Equivalent anglosaxon : Piezometric level.

POLLUANT : Produit, substance ou composé chimique responsable d'une pollution. On distingue les polluants primaires, rejetés directement dans le milieu naturel, des polluants secondaires qui proviennent de réactions sur les premiers, ou entre eux.
Equivalent anglosaxon : Pollutant.

POLLUTION : Introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, préparations, de chaleur ou de bruit dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer :

- un danger pour la santé de l'homme,
- des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels,
- une entrave à un usage légitime de l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Pollution, contamination.

POROSITÉ : Ensemble des volumes de vides occupés par des fluides à l'intérieur d'un corps ou d'un milieu solide. Elle s'exprime par le rapport du volume des vides occupés par des fluides au volume total du solide.
Equivalent anglosaxon : Porosity.

PRÉLÈVEMENT : Recueil d'une portion représentative d'un milieu pour l'analyse et les essais.

PRÉLÈVEMENT ÉLÉMENTAIRE : Quantité de matière prélevée en une seule fois dans une unité d'échantillonnage (quantité définie de matière dont les limites peuvent être physiques ou hypothétiques).

PRISE D'ESSAI : Partie discrète d'un échantillon qui sera soumise aux analyses.

PRODUIT : On distingue deux types de produits : les substances et les préparations.

Substances : Éléments chimiques ou composés comme ils se présentent à l'état naturel, ou tels qu'ils sont produits par l'industrie, pour leur mise sur le

marché (Arrêté du 10 octobre 1983 relatif à la liste et aux conditions d'étiquetage et d'emballage de substances dangereuses).

Préparation : Mélange ou solution composé de deux ou plusieurs substances (Arrêté du 10 octobre 1983 relatif à la liste et aux conditions d'étiquetage et d'emballage des substances dangereuses).

RÉHABILITATION : Ensemble d'opérations (réaménagement, traitement de dépollution, résorption, contrôles institutionnels...) effectuées en vue de rendre un site apte à un usage donné. Cette opération englobe à la fois les opérations de traitement de dépollution, celles de confinement et de résorption des déchets sur un site pollué en vue de permettre un nouvel usage.

Equivalent anglosaxon : Réclamation.

RISQUE : Probabilité qu'un effet indésirable se réalise dans des conditions d'exposition données.

Equivalent anglosaxon : Risk.

RISQUE CHRONIQUE : risque associé à deux types d'effets chroniques :

- *le polluant peut ne pas s'accumuler de manière significative dans les êtres vivants, mais exercer à chaque exposition des impacts biologiques qui, par leur addition, se traduiront par des manifestations toxiques (c'est le cas du benzène et des HAP cancérigènes),*
- *d'autres contaminants sont plus ou moins fortement accumulés à partir du milieu par les êtres vivants (bioaccumulation correspondant à une certaine biodisponibilité du polluant).*

Synonyme anglosaxon : Chronic risk

RUISSELLEMENT : Partie des précipitations atmosphériques (pluie, neige) qui s'écoule à la surface du sol et des versants.

Equivalent anglosaxon : Surface runoff.

SITE : Ensemble du secteur géographique sur lequel une pollution de l'environnement est susceptible d'être rencontrée du fait des anciennes activités pratiquées.

Site (industriel) : Secteur géographique correspondant à l'emprise industrielle (limites de propriété).

Site (pollué) : Site présentant un risque pérenne, réel ou potentiel, pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultant de l'activité actuelle ou ancienne.

Equivalent anglosaxon : Site.

SOL : « Couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes » (selon le projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols).

Ce projet de norme rappelle aussi que « dans le contexte de la protection du sol, il faut prêter attention au sol superficiel, au sous-sol et aux couches plus profondes, et aux gîtes minéraux associés à l'eau souterraine. Il faut aussi faire attention aux matériaux d'origine anthropique introduits dans ou sur le sol, comme les déchets domestiques ou industriels, les boues, les boues de curage de cours d'eau et les résidus miniers. Ceux-ci sont importants, parce qu'ils peuvent influencer certaines fonctions du sol et constituer une source de substances dangereuses pour le sol et affecter les sols naturels voisins. Les processus pédologiques peuvent, en temps et lieu, intervenir dans ces matériaux anthropiques de la même manière que dans la roche mère naturelle et les dépôts de surface ».

Sens pédologique : Partie des formations naturelles superficielles soumises aux processus pédologiques et subissant des évolutions plus ou moins importantes dans la composition chimique et la constitution minéralogique ; le type de sol qui va progressivement prendre naissance dépendra (1) de la nature de la roche mère de départ (conditions lithologiques), (2) de la nature des réactifs d'attaque (conditions physico-chimiques), (3) de la valeur des paramètres réglant l'équilibre thermodynamique (conditions thermohydriques).

Sens hydrogéologique : Partie des formations pédologiques et lithologiques comprises entre la surface et le niveau de la nappe phréatique (zone non saturée), dont les fonctions ou l'utilisation sont susceptibles d'être affectées, de façon négative, du fait de l'apport de substances ou polluants dangereux.
Equivalent anglosaxon : Soil.

SOLVANT ORGANIQUE : Tout composé organique utilisé seul ou en association avec d'autres agents, sans subir de modification chimique, pour dissoudre des matières premières, des produits ou des déchets, ou utilisé comme agent de nettoyage pour dissoudre des salissures, ou comme dissolvant, disperser, correcteur de viscosité, correcteur de tension superficielle, plastifiant ou agent protecteur.

(Proposition de directive du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques dues à l'utilisation de solvants organiques volatils dans certaines activités industrielles, n° C99/32, 26/03/1997)

Synonyme anglosaxon : Organic solvent

SOLVANT ORGANIQUE HALOGÈNÉ : Un solvant organique contenant au moins un atome halogène par molécule.

(Proposition de directive du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques dues à l'utilisation de solvants organiques volatils dans certaines activités industrielles, n° C99/32, 26/03/1997)

SORPTION : Terme générique incluant l'absorption, l'adsorption, la désorption et l'échange d'ions ; la sorption est le processus majeur de subsurface affectant le devenir et le transport des polluants dans l'environnement.

Equivalent anglosaxon : Sorption.

SOURCE (DE POLLUTION) : Terme générique désignant une entité (spatialement délimité, foyer) ou un ensemble d'entités dont les caractéristiques ou les effets permettent de les considérer comme à l'origine de nuisances ou de dangers. Il s'agit en général de zones où des substances dangereuses, des déchets ont été déposés, stockés ou éliminés.

Equivalent anglosaxon : Source of pollution.

SPÉCIATION : Définition de la forme chimique ou de la phase porteuse, dans laquelle se trouve un élément (forme ionique, structure moléculaire, association physique, support minéral ou organique).

Equivalent anglosaxon : Speciation.

SUBSTANCE : Cf. Produit.

TOXICITÉ : Propriété d'une substance chimique introduite dans un organisme, d'engendrer, temporairement ou non, des troubles de certaines fonctions. La toxicité peut être la conséquence de divers phénomènes :

- par cumul de doses liées à des composés stables et rémanents (métaux lourds, pesticides chlorés, fluorures...),
- par sommation des effets liés à des produits métabolisés par l'organisme,
- toxicité immunoallergique liée à la sensibilité propre au sujet, sans qu'il y ait une relation entre la dose et l'effet.

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 chronique (causant des effets irréversibles à long terme par une absorption continue de petites doses de polluants, ou des effets cumulatifs).

TRANSFERT : Migration de substances dissoutes ou non à l'intérieur d'un sol, à travers ou à sa surface, causée par l'eau, l'air et les activités humaines, ou bien par les organismes du sol.

Synonyme anglosaxon : Transfer.

« USAGE » DE L'EAU :

- ♦ le captage, la distribution et la consommation d'eau de surface ou d'eau souterraine,
- ♦ toute autre utilisation d'eau de surface ou souterraine susceptible d'influer de manière sensible sur l'état écologique des eaux.

(issu de la proposition de directive cadre sur l'eau - projet COM 97-49 du 26 février 1997).

Synonyme anglosaxon : Water use

VALEUR DE CONSTAT D'IMPACT (VCI) : Valeur guide française générique, utilisée dans le cadre de la méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques, permettant de constater l'impact de la pollution d'un milieu, en fonction de son usage. Dans le cas des sols, elles sont développées par le groupe de travail « santé et environnement », sur une base méthodologique d'évaluation des risques pour la santé humaine (études génériques). Ces valeurs prennent en compte les risques chroniques pour la santé des populations liés à l'usage actuel des sites. Elles intègrent les différentes voies d'exposition des populations (inhalation, ingestion, contact cutané) et sont définies pour deux types d'usage, l'un résidentiel et l'autre industriel. Ils sont déclinés selon quatre scénarios d'exposition :

- résidentiel avec culture d'un jardin potager,
- résidentiel sans jardin potager,
- industriel (ou commercial), avec travail en plein air (exemples : travaux de construction...),
- industriel (ou commercial) avec un travail de type bureau.

VALEUR DE DÉFINITION DE SOURCE SOL (VDSS) : Valeur guide française, spécifique d'une substance, devant servir à identifier une source de pollution constituée de sols, et à délimiter sa surface. Ces valeurs sont valables pour la source quels que soient les milieux de transfert et d'exposition retenus dans le schéma conceptuel du site/de la source. Valeur à utiliser dans le cadre de la mise en oeuvre de la méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques.

VALEUR GUIDE : Cf. niveau guide

VALEUR LIMITE : Valeur numérique (concentration, flux...) dont l'application peut être imposée par voie réglementaire. En général, une valeur limite est définie pour une substance, un milieu donné et un usage spécifié (cf. concentration maximale admissible pour l'alimentation en eau potable).

Equivalent anglosaxon : Maximum contaminant level (MCL)

VALEUR SEUIL : Valeur limite au-delà de laquelle un phénomène physique, chimique ou biologique peut provoquer un effet donné.

Equivalent anglosaxon : Threshold.

VECTEUR (DE POLLUTION) : Milieu, organisme, support physique minérale ou organique, liquide ou solide ou gazeux, susceptible de transmettre un

élément polluant ou infectieux vers une cible à partir d'une source de pollution, par des processus de transport identifiés.

Equivalent anglosaxon : Pollution vector, pollution pathway.

VOLATILITÉ : Aptitude d'une substance à s'évaporer, généralement mesurée par la tension de vapeur.

Equivalent : Volatility.

VULNÉRABILITÉ : Aptitude d'un milieu, d'un bien, d'une personne à subir un dommage à la suite d'un événement, naturel ou anthropique.

Equivalent anglosaxon : Vulnerability.

Vulnérabilité des eaux souterraines : ensemble des caractéristiques d'un aquifère qui détermine la plus ou moins grande facilité d'accès à ce réservoir et de propagation dans celui-ci d'une substance considérée comme indésirable.

XÉNOBIOTIQUE : Substance possédant des propriétés toxiques, même lorsqu'elle est présente dans le milieu à de très faibles concentrations.

ZONE DE PRÉLÈVEMENT : Zone d'échantillonnage présumée homogène. Un site, une parcelle peuvent être divisés en plusieurs zones de prélèvement.

ANNEXE 2

Propriétés du sol et du sous-sol

A2.1. LE SOL

A.2.1.1. Principaux constituants

Les principales phases des sols sont les minéraux aluminosilicatés issus de l'altération des roches, et la matière organique résultant de la dégradation des végétaux. Cette dernière est surtout présente dans les horizons supérieurs du sol, les horizons inférieurs passant graduellement à la roche altérée. Ces phases s'associent pour former un support mécaniquement stable aux végétaux.

On classe les particules des sols selon leur granulométrie (tableau ci-dessous).

Nom français	Normes INRA	Nom anglais	Classification Internationale	Classification US Dept. Agriculture
Argiles		Clay	< 0.002 mm	< 0.002 mm
Silts		Silt	0.002 - 0.02 mm	0.002 - 0.05 mm
Sables très fins		Very Fine Sand		0.05 - 0.10 mm
Sables fins		Fine Sand	0.02 - 0.20 mm	0.10 - 0.25 mm
Sables moyens		Medium Sand		0.25 - 0.50 mm
Sables grossiers		Coarse Sand	0.20 - 2.00 mm	0.50 - 1.00 mm
Sables très grossiers		Very Coarse Sand		1.00 - 2.00 mm
Graviers		Gravel	> 2.00 mm	> 2.00 mm

Tabl. A2.2-1 - Classification granulométrique des particules des sols.

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau contient des sels minéraux dissous, qui sont indispensables à toute forme de vie végétale. Les plantes tirent presque tous leurs besoins en minéraux à partir de ces solutions.

A2.1.2. Propriétés

La porosité du sol n'est pas saturée par l'eau, elle contient de l'air dont l'oxygène est utilisé par les racines et l'activité microbienne. L'objectif de l'irrigation et du drainage des sols est le maintien de l'équilibre eau-air. Un déficit d'oxygène entraîne des réactions anaérobies aux sous-produits potentiellement toxiques. Un déficit d'eau, outre ses conséquences sur le dessèchement des plantes, entraîne un déficit d'apports minéraux.

La texture du sol peut être décrite qualitativement, en fonction de son aspect (graveleux ou fin), ou quantitativement, à partir des proportions de particules minérales plus ou moins grossières, sans tenir compte de la matière organique présente (tableau ci-dessous).

Sols	Proportion d'argile	Proportion de sable	Proportion de silt
Argiles	>30 %		
Clay loams	20 - 30%		
Loams	< 20%	< 80%	
Sables		> 80%	
Sableux		> 50%	
Silteux			> 50%

Tabl. A2.2-2 - Classification des sols en fonction des proportions des constituants.

Les propriétés agricoles du sol dépendent largement de cette texture :

- un sol grossier et sableux sera peu compact, bien aéré et facile à cultiver ; il sera bien drainé mais retiendra peu l'eau, qui y circulera rapidement ;
- tandis qu'un sol fin ou argileux retiendra beaucoup d'eau, deviendra plastique et collant humide, puis compact et dur en séchant. On parle de sol « lourd » même si sa densité est en fait souvent moindre.

Le comportement d'un sol face à une infiltration de polluants sera de même affecté par ces propriétés. Il sera donc nécessaire de caractériser le sol pour prévoir ou comprendre le comportement des polluants et les conséquences possibles de la pollution.

A2.2. LE SOUS-SOL, LES MILIEUX SOUTERRAINS ET AQUIFÈRES

Le sous-sol comprend les autres couches de la géosphère, mais on ne s'intéressera ici qu'au sous-sol rocheux contenant une nappe d'eau (appelé aquifère, voir § 2.2.3) et au sous-sol rocheux compris entre les aquifères et le sol.

A2.2.1. Principaux constituants du sous-sol : les types de roches

Les principaux types de roches se rencontrant dans les régions de **bassins sédimentaires** sont les sables, calcaires, argiles, marnes et craies. On rencontre parfois, mais rarement à faible profondeur, des roches évaporitiques (sel gemme, gypse). Ces régions sont les plus vastes (Bassin parisien, Bassin aquitain, vallées du Rhône et du Rhin, Nord, Languedoc, Pays de Loire..).

Les **régions volcaniques** présentent des types de roches particuliers, dérivés des laves ou des projections aériennes des volcans (cendres, fragments). On citera les basaltes, andésites, rhyolites, trachytes, les tufs, brèches,... En France, de telles roches se trouvent surtout en Auvergne (Puy-de-Dôme, Cantal, Haute-Loire) et les départements limitrophes (Ardèche), et dans de rares points isolés (Hérault, Alsace), mentionnés sur les cartes géologiques.

Dans les régions de **massifs cristallins**, on rencontre des granites et autres roches cristallines de profondeur (diorites, granodiorites, etc.), et des roches métamorphiques. Ces dernières sont des roches cristallines produites par la transformation de roches

sédimentaires ou volcaniques sous forte pression et/ou température. Citons les schistes, grès, amphibolites, gneiss, etc. Les principaux massifs cristallins sont le Massif central, le Massif armoricain, les Vosges, le Morvan, les Ardennes.

Les **chaînes de montagnes** sont constituées d'assemblages complexes de roches sédimentaires et cristallines. Les Alpes et les Pyrénées sont formées de noyaux cristallins entourés de roches sédimentaires plus ou moins transformées. Le Jura n'est formé que de roches sédimentaires plissées.

A2.2.2. Principaux types de milieux souterrains

La zone non saturée comprend l'ensemble des niveaux du sous-sol et du sol situés au-dessus de la nappe ; ainsi nommés car leur porosité contient tout ou partie d'air.

Cette zone est aussi caractérisée par un fort degré d'hétérogénéité qui peut rendre très aléatoire la transposition à des bassins de plusieurs dizaines de km² de valeurs de paramètres obtenues sur échantillons à l'échelle d'une parcelle par exemple.

Mais c'est surtout le degré de fissuration de la ZNS qui déterminera la plus ou moins grande rapidité de la propagation du polluant jusqu'à la nappe. Dans des cas extrêmes, par exemple dans les régions karstiques (cf. § A2.2.5 ci-après), les polluants peuvent pénétrer directement dans les aquifères par des « pertes » naturelles (bétoires, avens,... cf. figure A2.2).

Sous la zone non saturée, on peut rencontrer trois grands types de milieux souterrains pouvant contenir des nappes, plus ou moins vulnérables à une pollution suivant leur profondeur et le degré de fissuration de la zone non saturée :

- les milieux poreux,
- les milieux fissurés,
- les milieux karstiques.

A2.2.3. Principaux types de milieux aquifères : milieux poreux

A l'échelle macroscopique, le milieu poreux peut être considéré comme un milieu continu : on n'y distingue pas de cheminements individuels nettement différenciés.

Les aquifères des grands bassins sédimentaires (Bassin aquitain, Bassin parisien), les nappes alluviales se rattachent à cette catégorie.

Par rapport aux deux autres milieux, fissurés et karstiques, c'est celui qui se prête le mieux à une modélisation. Néanmoins, les milieux poreux aquifères se caractérisent par la variabilité de leurs paramètres descriptifs (perméabilité, porosité,...) et cette variabilité est plutôt la règle que l'exception. Comme pour la zone non saturée le problème se pose de la caractérisation à grande échelle des écoulements à l'aide de paramètres moyens représentatifs.

A2.2.4. Principaux types de milieux aquifères : milieux fissurés

Ces milieux sont constitués par un réseau de fractures non totalement interconnectées et dont l'organisation spatiale (densité, orientation, géométrie) caractérise le réservoir aquifère. Leur étude est rendue difficile en raison du peu d'informations disponibles pour en restituer une image. La fracturation d'un massif rocheux est en effet appréhendée à partir de données ponctuelles de surface, de sondages ou de galeries.

Pour modéliser un milieu fissuré, l'approche purement descriptive étant insuffisante, on adopte une démarche probabiliste conditionnée par les observations faites : on engendre aléatoirement à partir d'entités géométriques simples, par exemple des disques (fig. A2.1), des familles de fractures : la position du centre des disques, l'orientation de ces disques, leur extension sont engendrées suivant des lois de probabilité dont les paramètres sont calculés à partir des observations faites. Sur les disques on génère ensuite des chenaux d'écoulements suivant différentes règles, par exemple des chenaux joignant les centres des disques en passant par le centre de l'intersection de chaque disque.

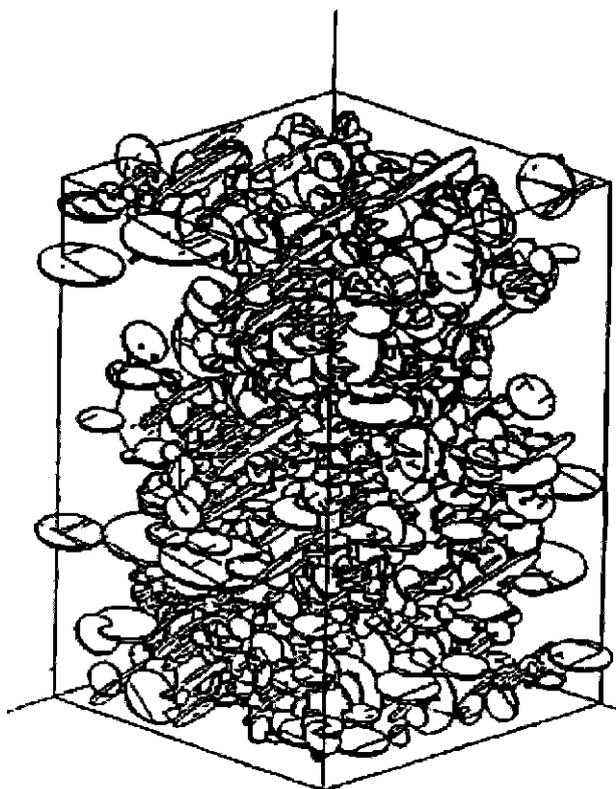


Fig. A2-1 - Exemple de modèle d'un milieu fissuré généré à partir de disques.

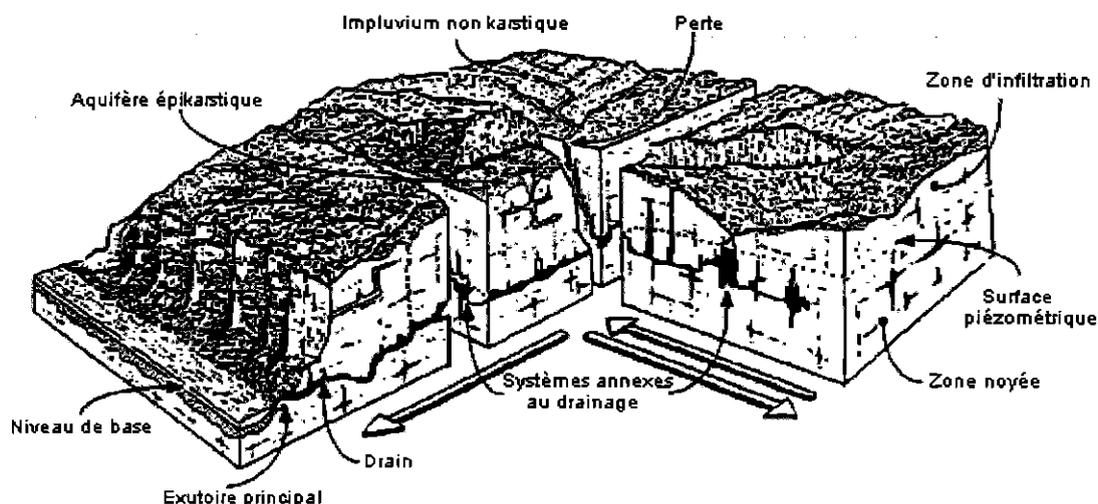


Fig. A2-2 - Représentation conceptuelle d'un système karstique (Mangin, 1975).

Une pollution qui se développe dans un tel milieu sera difficile à suivre en termes de cheminement et de concentrations et ce, d'autant plus si le réseau de fractures se double d'une porosité de matrice, susceptible d'être elle-même envahie par le polluant.

A2.2.5. Principaux types de milieux aquifères : milieux karstiques

A la différence des deux types d'aquifères décrits ci-dessus, un aquifère karstique est le résultat d'une évolution morphologique liée à la dissolution de la roche. Suivant le stade de cette évolution, il existe toute une gamme d'aquifères karstiques depuis ceux caractérisés par un ensemble de fractures à peine élargies (et donc hydrauliquement apparentés aux milieux fissurés) jusqu'à ceux caractérisés par un véritable réseau de drainage (fig. 3) dont la rivière souterraine constitue la manifestation la plus extrême.

De plus, par rapport aux aquifères poreux ou fissurés, dans lesquels pores et fissures assurent à la fois la fonction transmissive (l'écoulement) et la fonction capacitive (le stockage), dans les aquifères karstiques ces deux fonctions sont séparées : les écoulements se font par l'intermédiaire des drains et le stockage est assuré quant à lui par des ensembles de vides reliés aux axes de drainage, interconnectés entre eux et structurés en ensembles indépendants bien individualisés. Contrairement aux drains où les vitesses peuvent être très élevées avec des phénomènes de turbulence (parfois de l'ordre de quelques km/jour), dans les vides les circulations peuvent être très lentes.

Pour obtenir une information sur la structure du réseau karstique on utilise des traceurs artificiels, mais « l'extrapolation pure et simple des résultats de quelques traçages à partir de forages est souvent insuffisante et peut entraîner de sévères erreurs sur les prévisions » (Meus & Bakalowicz, 1997).

Comme pour les milieux fissurés, on conçoit aisément que la prévision du devenir d'un polluant dans un tel milieu s'avère difficile en raison de l'ignorance où l'on est dans la plupart des cas de la structure du réseau souterrain et des voies de cheminement.

A2.2.6. Milieu poreux équivalent

La distinction entre milieu poreux et milieu fissuré est relative à l'échelle à laquelle on se place. Ainsi, à partir d'une certaine échelle un milieu fissuré (sauf karstification en grand avec réseau de drainage) pourra se comporter hydrauliquement comme un milieu poreux, à condition que le nombre de fissures interconnectées soit suffisamment nombreuses : il est alors possible de modéliser un tel milieu comme s'il s'agissait d'un milieu poreux. On parle de milieu poreux équivalent.

Mais cette notion d'équivalence est relative aux flux d'eau échangés et pour des problèmes de pollution faisant intervenir la vitesse réelle de déplacement et les trajectoires bien individualisés, il sera nécessaire, en particulier dans une modélisation, de prendre en compte le caractère discontinu du milieu. En effet, contrairement au milieu poreux où les directions d'écoulement sont déterminées par les conditions imposées aux frontières et par le champ de perméabilité, dans un milieu fissuré les écoulements locaux sont d'abord contrôlés par le réseau de fractures, leur géométrie, leur degré d'interconnexion et les trajectoires dans un tel milieu peuvent différer notablement de celles prédites par un modèle traitant ce milieu comme un milieu poreux équivalent.

ANNEXE 3

Lois, variables et paramètres descriptifs des écoulements

A3.1. GÉNÉRALITÉS

Le transport d'un polluant étant indissociable de l'écoulement du fluide qui le véhicule (eau pour une pollution miscible et phase non aqueuse pour une pollution immiscible), le devenir d'une pollution dans un milieu géologique donné est donc nécessairement sous la dépendance des lois et des paramètres descriptifs de l'écoulement de la phase fluide.

Ces lois, variables et paramètres, en particulier la loi de Darcy et la perméabilité, seront toujours à la base d'une description des écoulements mais revêtiront des formes différentes selon le nombre de phases et selon que l'on étudie la pollution dans la zone non saturée (sous entendu en eau) ou dans la nappe.

Dans ce qui suit, on rappelle donc quelles sont les grandeurs hydrodynamiques (variables et paramètres) dont la connaissance est nécessaire pour prévoir l'évolution d'une pollution en distinguant le cas des polluants miscibles à l'eau (une seule phase à considérer : la phase eau) de celui des polluants non miscibles (deux ou plus de deux phases à considérer suivant les cas).

A3.2. ÉCOULEMENT D'UNE SEULE PHASE (POLLUTION MISCIBLE) : CAS DES NAPPES

A3.2.1. Charge hydraulique, loi de Darcy, temps de parcours

La variable descriptive des écoulements est la charge hydraulique, somme d'un terme de pression et d'un terme gravitaire. Dans le cas d'une nappe libre, la charge est égale à la cote de l'eau dans un piézomètre calculée par rapport à un plan de référence.

Des mesures synchrones (autant que possible) faites à partir d'un réseau de piézomètres captant une nappe permettent d'établir la carte piézométrique de cette nappe à la date des mesures.

Une telle carte, si elle est suffisamment précise et si les fluctuations de niveau de la nappe ne sont pas trop importantes, fournira une indication sur la direction probable que suivra le polluant une fois dans la nappe.

Si l'on dispose par ailleurs d'une valeur de perméabilité ou d'une estimation probable de celle-ci compte tenu de la nature du milieu traversé, il est alors possible d'évaluer le temps que mettrait une particule de polluant se déplaçant à la vitesse moyenne de l'eau pour parvenir à un point donné de sa trajectoire estimée.

Pour cette évaluation, on utilise la loi de Darcy qui relie le flux d'eau Q passant au travers d'une section S de la nappe à la perméabilité du milieu et au gradient de charge. Sous sa forme la plus simple, elle s'exprime par la relation :

$$V_D = \frac{Q}{S} = K \frac{\Delta H}{\Delta L} = K.J$$

Un gradient de charge moyen J peut être obtenu à partir de la carte piézométrique.

La vitesse de Darcy est en fait une vitesse fictive, calculée comme si toute la section S était offerte à l'écoulement. Pour obtenir la vitesse réelle u , il faut tenir compte de la section réelle à travers laquelle l'eau passe. Le rapport de cette section réelle à la section totale S définit une porosité appelée porosité cinématique et notée ω_c (cf. § 2.3.1).

La vitesse réelle sera donc :

$$u = \frac{K.J}{\omega_c}$$

Le temps de parcours le long d'une trajectoire estimée de longueur L sera :

$$t_p = \frac{L}{u} = \omega_c \frac{L}{K.J}$$

Cette relation simple permet de faire apparaître quelques-unes des grandeurs influençant la migration d'un polluant.

Elle met aussi en évidence le fait que **le temps de parcours (à la vitesse moyenne de l'eau) est directement proportionnel à la porosité cinématique** et donc la nécessité qu'il y a d'approcher au mieux ce paramètre important du transport.

A3.2.2. Perméabilité

La perméabilité K n'est pas une grandeur caractérisant seulement le milieu : elle dépend aussi du fluide considéré, de sa densité et de sa viscosité :

$$K = \frac{\rho g}{\mu} k$$

k est la perméabilité intrinsèque, exprimée en m^2 (un tenseur si le milieu est anisotrope)

ρ est la masse volumique du fluide (en kg/m^3) : $\rho = \rho(p, C, T)$

μ est la viscosité dynamique du fluide, (en Pa.s ou en Poiseuille) : $\mu = \mu(T, C)$

g est l'accélération de la pesanteur : $g = 9.807 m/s^2$

C est la concentration en éléments dissous (en kg/m^3) : $C = C(x, y, z, t)$

T est la température (en $^{\circ}C$) : $T = T(x, y, z, t)$

p est la pression (en Pa).

La perméabilité intrinsèque k est caractéristique du milieu poreux et indépendante du fluide.

Cette relation montre que la perméabilité K dépend aussi des conditions de température et de minéralisation de l'eau par l'intermédiaire de la masse volumique et de la viscosité.

A3.2.3. Loi de Darcy généralisée

En fait, pour tenir compte de situations plus générales, en particulier de fluides autres que l'eau et de l'influence éventuelle de la masse volumique sur les écoulements, la forme générale de la loi de Darcy est donnée par :

$$\vec{V} = -\frac{\bar{k}}{\mu} \left(\vec{\text{grad}} p + \rho \cdot g \cdot \vec{\text{grad}} z \right)$$

p est la pression (en Pa) : $p = p(x,y,z,t)$

Si la masse volumique du système eau-polluant est affectée significativement par les concentrations en polluant, **il conviendra alors de réaliser un couplage entre hydrodynamique et transport de masse** (cf. § 4.2).

A.3.3. ÉCOULEMENT D'UNE SEULE PHASE (POLLUTION MISCIBLE) : CAS DE LA ZONE NON SATURÉE

A.3.3.1. Généralités

Dans ce cas, on considère que le seul fluide en déplacement est l'eau (transportant le polluant). La deuxième phase occupant l'espace poral est l'air. Dans l'approche classique monophasique on suppose que l'air est immobile et à la pression atmosphérique. Les paramètres d'un tel milieu sont fonction de sa teneur en eau, variable dans le temps et dans l'espace.

D'un point de vue hydrodynamique, on caractérise une zone non saturée par deux types de lois :

- une loi reliant la succion ψ (liée aux forces capillaires) à la teneur en eau :

$$\theta : \psi = \psi(\theta)$$

- une loi reliant la perméabilité à la succion ou à la teneur en eau :

$$K = K(\psi) \text{ ou } K=K(\theta)$$

A3.3.2. Pression capillaire et succion

Pour traduire l'existence de forces capillaires dans un matériau non saturé on introduit la notion de pression capillaire : d'une façon générale, dans un milieu non saturé où coexistent plusieurs fluides immiscibles entre eux (par exemple eau, air, hydrocarbure), la pression capillaire d'un fluide par rapport à un autre est définie comme la différence entre la pression du fluide non mouillant (f_{nm}) et celle du fluide mouillant (f_m) :

$$P_{cap} = P_{f_{nm}} - P_{f_m}$$

Par exemple, pour l'eau et l'air :

$$P_{\text{cap}} = P_{\text{air}} - P_{\text{eau}}$$

La pression capillaire dépend essentiellement des taux de saturation des fluides et il existe une grande variété de lois permettant de relier ces deux grandeurs :

$$P_{\text{cap}} = f(S_{\text{fm}})$$

Lorsque les seuls fluides présents sont l'eau et l'air et si l'on néglige l'influence de l'air sur les écoulements, la pression capillaire est souvent exprimée sous la forme d'une hauteur d'eau équivalente h_c . Si la pression de l'air est prise comme référence, égale à 0, on a :

$$h_c = \frac{P_{\text{cap}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot g} = \frac{-P_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot g} = -h$$

h est la pression de l'eau et s'exprime en m. **Dans la zone non saturée, c'est une grandeur négative.** On utilise aussi le terme de **succion**, désignée par ψ , qui est la pression d'eau changée de signe ; c'est donc une grandeur positive : $\Psi = |h|$

A.3.3.3. Relation entre pression et teneur en eau dans la ZNS

Dans la zone non saturée, pression et teneur en eau sont deux grandeurs qui dépendent l'une de l'autre et la relation de dépendance est une caractéristique spécifique du sol. Les forces capillaires dépendent en effet de l'organisation de l'espace poral du sol (structure du sol) et de la surface spécifique de ses particules constitutives (texture du sol).

Pour des succions élevées, la teneur en eau est plus forte dans un sol à texture fine (argileux par exemple) que dans un sol à texture grossière (sableux par exemple) et la décroissance de la succion lorsque la teneur en eau augmente est beaucoup plus progressive avec le premier type de sol qu'avec le second, comme l'illustre le schéma ci-après :

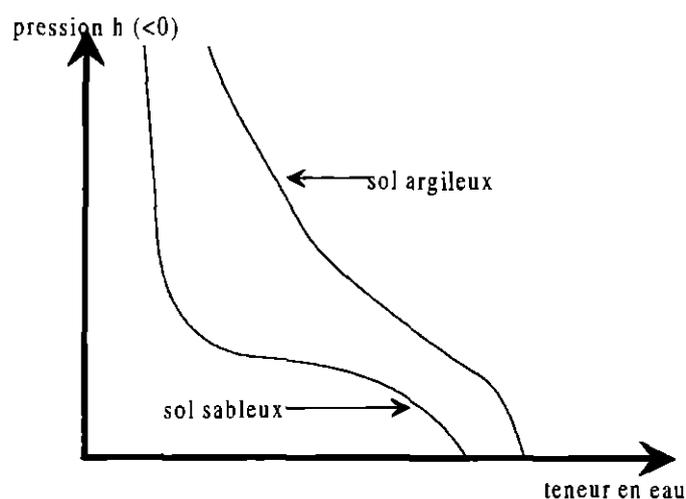


Fig. A3-1 - Relation entre pression et texture du sol dans la ZNS.

La relation $h(\theta)$ ou $\psi(\theta)$, appelée loi de rétention, est déterminée expérimentalement et des lois empiriques sont ajustées sur les valeurs obtenues $h_i(\theta_i)$.

Exemple: la loi de Van Genuchten

La loi de rétention de Van Genuchten est fréquemment employée. Les paramètres de forme qui interviennent sont au nombre de deux :

- un paramètre α qui correspond à l'inverse d'une pression : α en m^{-1} ;
- un exposant $n > 1$.

L'exposant m qui figure dans la loi est relié à n par :

$$m = 1 - 1/n$$

Exprimée en fonction de la saturation réduite $S_{re} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$, où θ_s est la teneur en eau à saturation et θ_r la teneur en eau résiduelle, elle est donnée par :

$$\Psi = \frac{1}{\alpha} \left(S_{re}^{\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}}$$

Type de sol	Teneur en eau à saturation	Teneur en eau résiduelle	Paramètre α (en m^{-1})	Exposant n
Sable	43	4,5	14,5	2,7
Limon	46	3,4	1,6	1,4
Argile sableuse	38	10,0	2,7	1,2
Argile	38	6,8	0,8	1,1

Tabl. A.3.1. - Valeurs indicatives des paramètres des lois de Van Genuchten pour quelques types de sol.

A3.3.4. Relation entre perméabilité et teneur en eau dans la ZNS

La perméabilité de la zone non saturée dépend aussi de la teneur en eau. Comme pour les lois succion-teneur en eau, de nombreuses relations ont été mises au point.

Exemple : la loi de perméabilité de Van Genuchten.

Avec les mêmes notations que celles de la loi $\psi(\theta)$, elle est donnée par :

$$K(S_{re}) = K_s \sqrt{S_{re}} \left[1 - \left(1 - S_{re}^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$$

K_s désigne la perméabilité à saturation.

A3.3.5. Loi de Darcy dans la ZNS

Si l'axe des z est orienté vers le haut, on définit la charge hydraulique H par :

$$H(z) = h(z) + z \quad h < 0$$

La loi de Darcy en zone non saturée fait intervenir la loi de perméabilité $K(h)$. La vitesse de Darcy $q(z)$ est :

$$q(z) = -K(h) \frac{\partial H}{\partial z} = -K(h) \frac{\partial (h+z)}{\partial z} = -K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right)$$

A.3.4. MILIEU POREUX SATURÉ PAR PLUSIEURS PHASES : POLLUTION NON MISCIBLE

Les variables utilisées pour décrire les écoulements sont dans ce cas les pressions dans chaque phase et les saturations.

A3.4.1. Pressions

Les pressions P_f de chacun des fluides f présents sont souvent exprimées en hauteur d'eau équivalente h_f (m) :

$$h_f = \frac{P_f}{\rho_w g} \quad \rho_w = \text{masse volumique de l'eau}$$

A3.4.2. Saturation

Dans un volume V de terrain de porosité Φ , la saturation S_f du fluide f est le rapport du volume V_f occupé par ce fluide au volume V_p des pores :

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} = \frac{V_f}{\Phi V}$$

Si θ_f est la teneur volumique en fluide f , on a : $\theta_f = \Phi S_f$

Si f est le nombre de fluides, on a évidemment : $\sum_{f=1}^{NF} S_f = 1$

A3.4.3. Pression capillaire

A l'interface entre deux fluides non miscibles, il existe une différence de pression appelée pression capillaire. Par convention, la différence de pression s'écrit entre le fluide non mouillant (indice nw) et le fluide mouillant (indice w) occupant préférentiellement les parois des pores :

$$P_{C_{nw,w}} = P_{nw} - P_w$$

ou, en hauteur d'eau équivalente :

$$h_{nw,w} = h_{nw} - h_w$$

Cette pression capillaire est une **fonction de la saturation en fluide mouillant** :

$$h_{nw,w} = g(S_w)$$

En supposant que l'ordre croissant de mouillabilité est eau > huile (NAPL¹) > air, on écrira, pour les systèmes diphasiques suivants :

$$\begin{aligned} \text{« huile » et eau : } & h_o - h_w = h_{ow} (S_w^{ow}) \\ \text{air et « huile » : } & h_a - h_o = h_{ao} (S_o^{ao}) \\ \text{air et eau : } & h_a - h_w = h_{aw} (S_w^{aw}) \end{aligned}$$

S_j^{ij} est la saturation du fluide mouillant j dans le système diphasique (i,j)

(i,j) = (o,w), (a,o) ou (a,w), l'indice j étant affecté au fluide mouillant

Les lois de saturation sont en général exprimées en fonction d'une saturation dite réduite, définie par :

$$\overline{S}_j^{ij} = \frac{S_j^{ij} - S_m}{1 - S_m}$$

S_m est la saturation « irréductible », supposée indépendante du fluide.

Plusieurs lois ont été établies empiriquement pour relier pression capillaires et saturations (lois de Van Genuchten, Brooks-Corey, Parker, etc.). Ces lois permettent d'assurer le couplage entre les équations des écoulements des phases présentes. Leur utilisation dans un modèle nécessite donc la connaissance de leurs paramètres.

Dans le cas d'un système triphasique, le problème est encore plus complexe (difficulté de mesurer les pressions et les saturations de chacun des fluides dans un système triphasique) ; on l'aborde en supposant :

- que la saturation en eau dépend uniquement de la pression capillaire entre huile et eau :

$$S_w^{aow} = S_w^{ow} (h_{ow})$$

- que la saturation globale de la phase liquide S_t (huile et eau : $S_t = S_o + S_w$) dépend uniquement de la tension interfaciale au contact air-liquide et est fonction de la pression capillaire h_{ao} entre air et « huile ».

¹ Voir le chapitre 3.8 pour la définition de ces termes

A3.4.4. Perméabilité relative

La notion de perméabilité relative est introduite dans le cas d'un système d'écoulements à plusieurs fluides pour tenir compte de l'influence mutuelle de ces fluides sur la perméabilité. Pour un fluide f , la perméabilité relative k_{rf} est définie par :

$$k_{rf} = \frac{k_f}{k} \quad 0 < k_{rf} \leq 1$$

- k est la perméabilité intrinsèque du milieu (en m^2).
- k_f est la perméabilité effective du milieu (en m^2) relativement au fluide f compte tenu de la présence des autres fluides et pour un état de saturation S_f de ce fluide.

Le produit $k.k_{rf}$ représente la réduction de la perméabilité intrinsèque due à la présence de plusieurs fluides.

Lorsqu'il y a plusieurs fluides dont de l'eau ($f = w$), la perméabilité $K(S_f)$, au sens des hydrogéologues, a pour définition :

$$K(S_f) = \frac{k.k_{rf}}{\mu_f} \rho_w . g$$

Pour 2 fluides, f_1 et f_2 , à saturation totale, le rapport des perméabilités est l'inverse du rapport des viscosités :

$$\frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{\mu_{f1}}{\mu_{f2}}$$

A3.4.5. Courbes de perméabilité relative

La façon dont la perméabilité relative k_{rf} d'un fluide f varie avec la saturation S_f dépend du caractère mouillant ou non mouillant du fluide et de l'état d'évolution du système : en drainage ou en imbibition. Le diagramme ci-dessous fournit un exemple de la variation de la perméabilité relative k_r pour deux fluides, l'un mouillant (indiqué w), l'autre non mouillant (indiqué nw) en fonction de la saturation S_w du fluide mouillant.

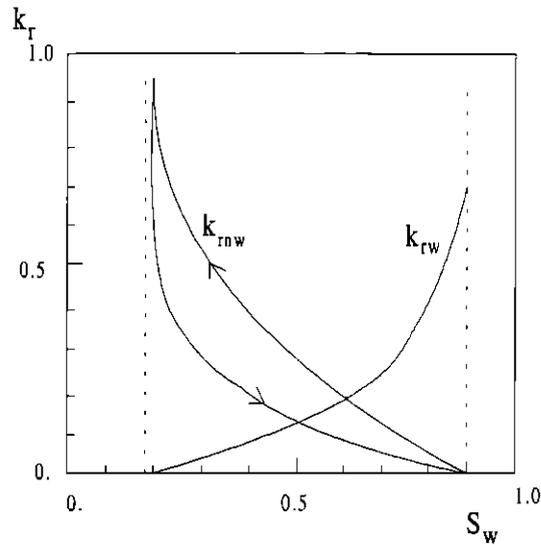


Fig. A3-2 - Variation de la perméabilité relative k_r pour deux fluides en fonction de la saturation S_w du fluide mouillant.

Dans ce système diphasique, si la saturation du fluide mouillant est fixée (par exemple $S_w = 0,8$), alors celle du fluide non mouillant est implicitement déterminée

$$(S_{nw}=1- S_w =0.2).$$

Ce diagramme montre en outre :

- 1) que la somme des perméabilités relatives n'est pas égale à 1, ce qui est souvent le cas.
- 2) que la perméabilité relative des deux fluides tend vers 0 pour des valeurs de la saturation qui ne sont pas les bornes de l'intervalle de variation (0 et 1). Ces valeurs particulières de la saturation sont appelées **saturations résiduelles**. Un fluide présent dans le milieu avec une teneur inférieure à la saturation résiduelle ne peut plus s'écouler car sa continuité d'un pore à un autre n'est plus assurée.

Par exemple, ici, la perméabilité relative du fluide mouillant tend vers 0 à partir d'une saturation S_w égale à 0,2 et celle du fluide non mouillant à partir d'une saturation $S_{nw} = 0,1 (= 1-0,9)$.

- 3) que la courbe de perméabilité relative n'est pas la même suivant qu'il s'agit d'un drainage ou d'une imbibition (**hystérésis**).

A3.4.6. Exemple de lois de perméabilité relative

On considère deux fluides, l'un mouillant (indiqué w), l'autre non mouillant (indiqué nw). Les lois sont exprimées en fonction de la saturation effective $S_e = (S_w - S_{resi}) / (S_{maxi} - S_{resi})$, expression dans laquelle :

- S_{maxi} est la saturation maximale atteinte par la phase mouillante ;
- S_{resi} est la saturation résiduelle de la phase mouillante.

lois de Parker :

- perméabilité relative du fluide mouillant :

$$k_{rw} = S_e^{1/2} \left[1 - \left(1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2$$

- perméabilité relative du fluide non mouillant :

$$k_{rnw} = (1 - S_e)^{1/2} \left(1 - S_e^{1/m} \right)^{2m}$$

La valeur du paramètre m est comprise entre 0 et 1.

lois de Brooks-Corey :

- perméabilité relative du fluide mouillant :

$$k_{rw} = S_e^{(2+3\lambda)/\lambda}$$

- perméabilité relative du fluide non mouillant :

$$k_{rnw} = (1 - S_e)^2 \left(1 - S_e^{(2+\lambda)/\lambda} \right)$$

Dans ces deux lois m et λ sont des paramètres dont la valeur dépend des caractéristiques granulométriques du sol, en particulier la taille des pores.

A3.4.7. Loi de Darcy

Pour chaque phase, les flux ($m^3/m^2/s$) sont donnés par la loi de Darcy généralisée :

$$V_f = -k \frac{k_{rf}}{\mu_f} (\vec{\text{grad}} p_f - \rho_f \vec{g})$$

k est la perméabilité absolue ;
 k_{rf} est le perméabilité relative de la phase f , fonction de la saturation de la phase mouillante ;
 μ_f est la viscosité de la phase f ;
 p_f est la pression de la phase f .

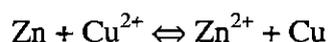
ANNEXE 4

Lois, variables et paramètres descriptifs des caractéristiques physico-chimiques du milieu

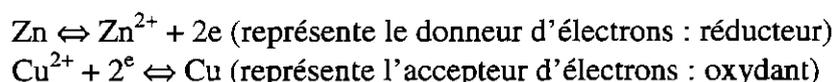
A4.1. PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES GÉNÉRAUX ET DÉFINITIONS

A4.1.1. Oxydo-réduction

Une **réaction rédox** ou **d'oxydo-réduction** est un transfert d'électrons entre un donneur (le réducteur) et un accepteur (l'oxydant) :



somme de deux réactions (couples oxydo-réducteurs) :



Le **nombre d'oxydation** (N.O.) est le nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé.

Le N.O. d'une molécule est nul

Le N.O. d'un ion est égal à la charge de l'ion

Le N.O. d'un ion complexe ou d'une molécule est égal à la somme des N.O. de ses constituants

Le N.O. de l'hydrogène est égal à 1 (sauf dans H₂ où N.O. = 0)

Le N.O. de l'oxygène est égal à -2 (sauf dans O₂ où N.O. = 0)

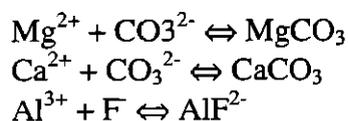
Le **potentiel rédox** ou **potentiel d'oxydo-réduction** (Eh) mesure l'état réducteur ou oxydant d'un milieu, et notamment d'une eau.

A4.1.2. Complexes

Ce sont des associations d'ions ou de molécules autres que H⁺ et OH⁻



Exemples :



A4.1.3. Spéciation en phase aqueuse

Pour les éléments traces (dont certains sont des polluants potentiels), on distingue deux groupes d'éléments :

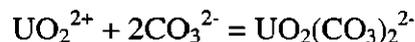
- les éléments des groupes II et III du tableau de Mendeleiev (ie. Cd, Zn, Cu, Hg, Ni, Pb, Cr(III)) qui sont le plus souvent présents sous forme cationique ;

- les éléments des groupes IV et V (ie. As, Se et Cr(VI)) qui sont le plus souvent présents sous forme anionique.

La nature de l'espèce chimique sous laquelle un élément chimique va être représenté dans la solution va conditionner la réactivité de cet élément avec son milieu. On peut citer pour exemple le cas de l'adsorption de l'uranium sur la goethite:



Préalablement à cette adsorption, le complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ est formé dans la solution selon le mécanisme :



Les complexants organiques sont particulièrement efficaces sur la mobilité de certains polluants. Dans les solutions qui circulent dans la plupart des sols on rencontre en général des concentrations faibles en acides organiques complexants. On y trouve plusieurs types d'acides :

- des acides carboxyliques ;
- des acides phénoliques ;
- des acides aminés.

Le calcul de la spéciation en phase aqueuse est réalisé à l'aide de codes d'équilibre thermodynamiques basés sur la notion de loi d'action de masse et de bilan molaire. Parmi ces codes on peut citer *EQ3/6*, *PHREEQC*, *MINEQL*, *CHESS*...

Les éléments chimiques se répartissent selon diverses espèces chimiques en phase aqueuse.

Ils peuvent être présents sous forme :

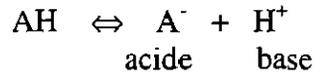
- d'ions libres (ex : Ca^{2+} , Fe^{2+} , H^+ , Au^{3+}) ;
- d'oxyanions (AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ..) ;
- de complexes inorganiques ($\text{CaCl}_2(\text{aq})$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, AuCl_4^-),
- de complexes organiques ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$).

Certains éléments traces peuvent également précipiter sous la forme de sulfures métalliques lorsque le milieu est suffisamment réducteur.

Ce mécanisme est observé pour les éléments qui ont une forte affinité pour le soufre (Cu, Cd, Zn, Pb, Hg). Ces éléments sont appelés éléments chalcophiles.

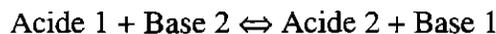
A4.1.4. Réactions acide-base

Une **réaction de transfert de protons** (H^+) s'écrit sous la forme :

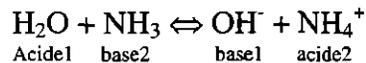


où (HA, A^-) constitue le couple acide-base.

Une réaction acide-base s'écrit avec au moins deux couples acide-base

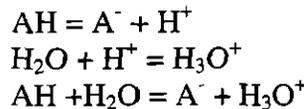


Exemple :

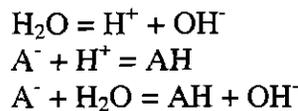


L'eau est une espèce **amphotère** :

- si la solution aqueuse contient un acide, l'eau se comporte comme une base :



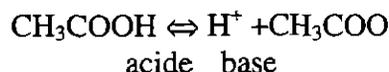
- si la solution aqueuse contient une base, l'eau se comporte comme un acide :



Acide fort, base forte, pKa :

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton. La base est d'autant plus forte qu'elle l'accepte facilement. Cette propriété se mesure avec le pKa, dérivé de la constante d'équilibre Ka de la réaction acide-base.

Exemple :



$$K_a = (H^+).(CH_3COO^-)/(CH_3COOH)$$

Ka : constante d'équilibre de la réaction.

On pose : $-\log K_a = pK_a$.

La valeur du pKa permet de mesurer la force de l'acide. Plus pKa est petit plus l'acide est fort.

Le pH est la mesure du caractère acide ou basique d'un milieu (notamment l'eau).

A4.1.5. Solubilité

On appelle solubilité, la quantité de substance solide, liquide ou gazeuse, capable de se dissoudre complètement (c'est-à-dire sans qu'une seconde phase apparaisse) dans un volume ou une masse donnée de solvant (ici : l'eau).

Lorsque cette quantité est atteinte, l'eau est dite saturée en cette substance.

La solubilité varie avec la température de l'eau, son pH, et avec la teneur des autres solutés.

Les réactions gouvernant les échanges de matière entre solides et solutions aqueuses sont dites de dissolution-précipitation.

Produit de solubilité

Soit un corps solide MX_2 que l'on dissout dans l'eau :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_s = (M^{2+}) \cdot (X^-)^2 / (MX_2)$$

(M^{2+}) , (X^-) et (MX_2) représentent les activités de M^{2+} et X^- en solution et du solide MX_2 . Dans le cas d'une phase pure on assimile l'activité de MX_2 à 1 :

$$K_s = (M^{2+}) \cdot (X^-)^2$$

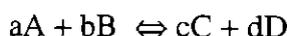
K_s est appelé le produit de solubilité.

A4.1.6. Loi d'action de masse, bilan molaire

Loi d'action de masse :

Cette loi est constamment présente dans les différentes présentations du comportement des polluants, et elle est à la base des modélisations.

Pour une réaction du type :



a, b, c, d sont les coefficients stoechiométriques de ces composés,

à l'équilibre thermodynamique, les activités des différents composés vérifient la relation :

$$K = (C)^c \cdot (D)^d / (A)^a \cdot (B)^b \quad (1)$$

K est la constante d'équilibre de la réaction.

Cette relation (1) est appelée « loi d'action de masse ».

Bilan molaire :

La quantité de chaque composant chimique (éléments chimiques, site d'adsorption, etc.) d'un système est exprimée en nombre total de moles. Les espèces chimiques sont elles-mêmes constituées de composants ce qui implique que la quantité totale de chaque composant va limiter la quantité totale des espèces contenant ce composant.

Exemple pour la réaction :



Bilan molaire de $[A] = [A] + [AB]$

Électroneutralité :

Une solution aqueuse est électriquement neutre : la somme des charges des ions positifs doit contrebalancer la somme des charges des ions négatifs.

Exemple :

$$[H^+] + [Na^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

L'électroneutralité se traduit par une équation du type :

$$R = \frac{(\sum_i \alpha [C_i^{\alpha+}] - \sum_i \beta [A_i^{\beta-}])}{(\sum_i \alpha [C_i^{\alpha+}] - \sum_i \beta [A_i^{\beta-}])}$$

où C_i et A_i représentent respectivement les cations et anions du système.

Exemple :

$$[Na^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

Le critère d'électroneutralité est utilisé pour vérifier la cohérence d'une composition d'eau. Il s'applique aussi bien aux résultats d'analyse chimique d'un échantillon, qu'aux résultats d'une modélisation (composition calculée).

On considère généralement qu'une composition d'eau est acceptable lorsque R ne dépasse pas 5 %.

A4.1.7. Éléments de thermodynamique chimique

Processus thermodynamiques

Un processus représente une modification d'une ou plusieurs variables d'état d'un système. Citons comme exemples de processus : refroidissement, baisse de pression, changement de phase.

On appelle processus réversible une transformation d'un système telle qu'il suffit d'une modification infiniment petite de l'entourage de ce système pour produire la transformation inverse.

Notion d'équilibre thermodynamique

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique quand il atteint un état de stabilité maximal (minimum d'énergie interne) et qu'il n'évolue plus dans le temps. Quand on le déplace hors de l'équilibre, il y revient. L'état d'équilibre est défini par un ensemble de variables intensives et extensives bien définies et fixes. En géochimie des sols et des eaux, l'équilibre dépend, en général, de trois facteurs :

- la température ;
- la pression ;
- l'activité des constituants.

Modèles de calcul d'activité

Les modèles de calcul d'activité sont présents dans les différentes présentations du comportement des polluants, et sont à la base des modélisations. Un exemple de modèle est le modèle d'activité de Debye-Hückel (applicable pour une force ionique inférieure à 10^{-3} mol/ kg), qui s'exprime par :

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 I^{1/2} (1 + B a_i^{1/2})$$

où :

A et B sont des constantes caractéristiques du solvant et dépendent de la densité, de la constante diélectrique de l'eau et de la température

$A \approx 0.51$ et $B \approx 0.33$ dans l'eau à 25 °C

I : force ionique

z_i : charge électrique de l'ion i

a_i : taille de l'ion hydraté

$B a_i \approx 1.5$

A4.1.8. Notions de cinétique chimique

La thermodynamique permet de calculer l'état final d'un système à l'équilibre thermodynamique. Elle ne permet pas d'apprécier le temps nécessaire pour l'atteindre.

La **cinétique**, ou vitesse de réaction, prend en compte l'ensemble des étapes intermédiaires qui permettent d'atteindre cet équilibre thermodynamique. La vitesse d'une réaction chimique est définie par une loi cinétique et une constante de vitesse de réaction.

En géochimie de l'environnement, des réactions lentes sont souvent mises en jeu. Atteindre l'état d'équilibre peut alors nécessiter des mois ou des années. Cette échelle de temps peut être celle de l'évolution naturelle du milieu, sans aucune intervention (atténuation naturelle, par exemple) ou celle de l'évolution du milieu après des travaux de décontamination. C'est l'échelle de temps où s'effectue le monitoring, ou mesure de l'évolution chimique du milieu dans le temps.

La prise en compte de la cinétique est donc souvent nécessaire pour décrire l'évolution d'un système telle qu'on peut l'observer.

Coefficient d'activité

Pour un ion en solution, l'activité et la molalité ne peuvent être confondues que pour des solutions très diluées. Pour des solutions concentrées, l'activité de l'ion ne peut plus être assimilée à la concentration. Elle est reliée à la concentration par le coefficient d'activité γ :

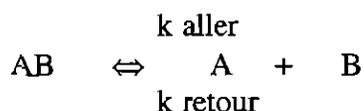
$$(A) = \gamma [A]$$

γ est directement calculé à partir de la force ionique (I) de la solution. Plusieurs formalismes sont utilisés pour calculer γ .

La **force ionique** est définie par :

$$I = 0.5 \sum_i z_i^2 \cdot [A_i z_i^+]$$

Constante d'équilibre :



A l'équilibre :

$$K = (A) \cdot (B) / (AB)$$

K est la constante d'équilibre, avec

$$K = k_{all}/k_{ret}$$

Hors équilibre :

$$Q = (A).(B)/(AB)$$

Q est le produit d'activité ionique.

A4.2. PROCESSUS AU NIVEAU DU TERME SOURCE

A4.2.1. Notion de site de surface

Une surface réactive peut être considérée comme une interface contenant des entités chimiques (cations échangeables, groupements fonctionnels) susceptibles de réagir avec certaines espèces présentes dans la phase aqueuse.

Chacune de ces entités de surface (sites de surface) sera caractérisée :

- par sa concentration (ou par sa densité par unité de surface : nb de sites/nm²) ;
- par sa réactivité (nature chimique) par rapport aux espèces avec lesquelles elle va réagir.

A4.2.2. Processus affectant les relations entre contaminant et phase solide porteuse

Au strict niveau du terme source, les processus susceptibles d'affecter ces relations sont les processus physiques affectant les propriétés du solide porteur vis-à-vis de la rétention des contaminants et ceux affectant l'accessibilité des liquides vis-à-vis des surfaces potentiellement réactives du solide.

Les processus tenant compte des caractéristiques du fluide (notamment sa composition chimique) sont envisagés plus loin (§A4.4).

A4.2.3. Précipitation de surface

La précipitation de surface est un processus de précipitation minérale à la surface d'une phase solide potentiellement adsorbante vis-à-vis d'un polluant.

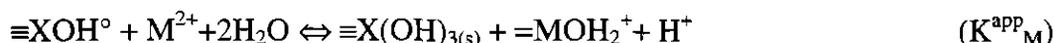
Ce phénomène apparaît lorsque le polluant est présent en forte concentration dans la phase aqueuse.

On peut décrire la précipitation de surface par extension du modèle de complexation de surface, par apparition d'une nouvelle phase minérale contenant le polluant à la surface de la phase adsorbante initiale.

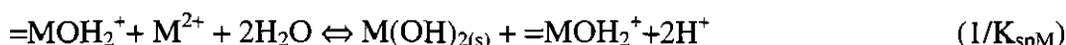
Le système est alors traité en terme de solution solide évoluant entre un pôle représenté par la phase adsorbante initiale, et un pôle représenté par la phase pure précipitée du polluant.

Précipitation de surface dans le cas de cations (Dzombak et Morel, 1990).

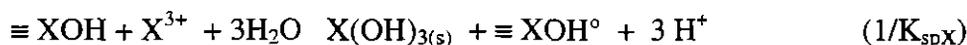
adsorption de M^{2+}



précipitation de surface de M^{2+} :



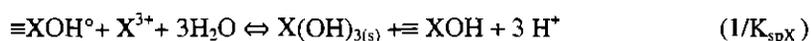
précipitation de $\text{X}(\text{OH})_{3(s)}$



Les symboles \equiv et $=$ se rapportent à des liaisons avec la surface de la phase solide. Pour X^{3+} et M^{2+} , $\equiv\text{XOH}^\circ$ représente : $[\text{X}(\text{OH})_3]_n$ et $=\text{MOH}^\circ$ représente $[\text{M}(\text{OH})_2]_n$.

Précipitation de surface dans le cas des anions (Dzombak et Morel, 1990).

précipitation de $\text{X}(\text{OH})_{3(s)}$



précipitation de surface de A^{3-} :



A4.2.4. Réactions rédox de surface

Ces réactions mettent en jeu un transfert d'électrons entre une phase minérale et un élément chimique (polluant) adsorbé à sa surface.

Premier cas : l'espèce repasse en solution à l'issue du transfert d'électron. On distingue :

- la diffusion de l'ion depuis la solution vers la surface du minéral et l'adsorption ;
- le transfert d'électrons accompagné ou non d'une perte partielle ou totale des ligands associés à l'ion adsorbé ;
- la désorption de l'espèce chimique ainsi créée ;
- la diffusion de l'espèce chimique, depuis la surface du minéral vers la solution.

Deuxième cas : l'espèce reste en surface de la phase adsorbante et forme un dépôt minéral cristallin. On distingue (Greef *et al.*, 1985) :

- la diffusion de l'ion depuis la solution vers la surface du minéral et l'adsorption ;
- le transfert d'électrons accompagné ou non d'une perte partielle ou totale des ligands associés à l'ion adsorbé ;
- la diffusion de surface de l'entité chimique ainsi créée et la formation de nucléus par aggrégation ;
- la croissance cristalline à partir de ces nucléus.

A4.2.5. Correction électrostatique

Du fait de la création d'espèces chargées, la surface peut acquérir une charge électrostatique variable en fonction de la composition chimique du système. Il devient alors nécessaire de prendre en compte l'effet du champ électrostatique de la surface sur l'activité des espèces ioniques de surface (utilisation d'un facteur de correction électrostatique).

L'énergie libre totale d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{tot.}}$) peut être décomposée en un terme d'énergie libre relatif à la réaction chimique ($\Delta G^{\circ}_{\text{chim.}}$) et un terme d'énergie libre représentatif de la contribution électrostatique ($\Delta G^{\circ}_{\text{elec.}}$).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{tot.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{chim.}} + \Delta G^{\circ}_{\text{elec.}}$$

$$K_{\text{tot.}} = K_{\text{chim.}} \cdot K_{\text{elec.}}$$

Ou

$$K_{\text{app.}} = K_{\text{chim.}} \cdot K_{\text{elec.}}$$

$$K_{\text{app.}} = K_{\text{int.}} \cdot \exp(-\Delta ZF\Psi/RT)$$

avec

ψ : potentiel de surface (V)

F: constante de Faraday (C.mol⁻¹)

T : température (K)

R: constante des gaz parfaits (J/mol.K)

ΔZ : représente les variations de charge des espèces de surface

Notion de solutions solides

A4.3. PROCESSUS AU NIVEAU DE L'INTERFACE SOURCE-VECTEUR (SOLIDE-EAU)

A4.3.1. Adsorption

Cette notion globale décrit la rétention d'atomes, d'ions ou de molécules sur la surface d'une autre substance.

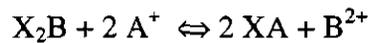
L'adsorption s.l regroupe plusieurs types de réaction de surface :

- l'échange d'ions ;
- la complexation de surface ;
- la précipitation de surface (cf. 2.3.2) ;
- les réactions rédox de surface (cf. 2.3.2).

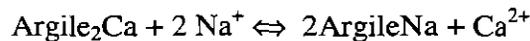
A4.3.2. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un processus d'équilibre entre les ions déjà fixés sur la surface de l'échangeur et ceux de la solution mise à son contact. Il se traduit par le remplacement stoechiométrique des ions sur une surface de charge fixe par des ions de la solution.

Echange d'un cation monovalent A^+ et d'un cation bivalent B^{2+} :



Exemple :



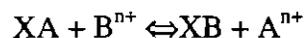
La constante d'échange s'écrit (loi d'action de masse) :

$$K_{AB} = (XA)^2 (B^{2+}) / ((X_2B) (A^+)^2)$$

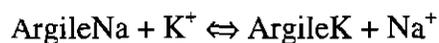
$$K_{AB} = \gamma_{XA}^2 [XA]^2 \gamma_B [B^{2+}] / \gamma_{X_2B} [X_2B] \gamma_A^2 [A^+]^2$$

où γ_{XA} , γ_B , γ_{X_2B} et γ_A représentent respectivement les coefficients d'activité de XA , B^{2+} , X_2B et A^+

Echange de deux cations de même valence (A^{n+} et B^{n+}) :



Exemple :



La constante d'échange s'écrit (loi d'action de masse) :

$$K_{AB} = (XB) (A^{n+}) / ((XA) (B^{n+}))$$

K_{AB} est aussi parfois appelée coefficient de sélectivité.

$$K_{AB} = \gamma_{XB}[XB] \cdot \gamma_A[A^{n+}] / \gamma_{XA}[XA] \cdot \gamma_B[B^{n+}]$$

où γ_{XB} , γ_A , γ_{XA} et γ_B représentent respectivement les coefficients d'activité de XB, A^{n+} , XA et B^{n+}

Différentes formulations de l'échange d'ion

Les principales formulations sont celles de :

- Vanselow (1932) ;
- Gapon (1933) ;
- Kielland (1935) ;
- Davis (1950) et Krishnamoorthy et Overstreet (1949) ;
- Routson et Serne (1972) et Langmuir et Mahoney (1984) ;
- Sayles et Mangelsdorf (1979) ;
- Brouwer (1983) ;
- Pitsch et al. (1992).

Complexation de surface

L'adsorption s'effectue ici par formation de complexes ioniques de surface.

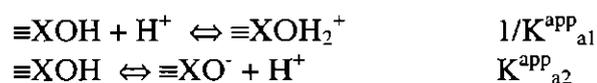
Ce phénomène est surtout observé sur les phases de type oxydes, oxyhydroxydes métalliques et certaines phases organiques riches en groupements oxygénés.

Etat de charge de surface variable

Ce mécanisme s'applique aussi bien à l'adsorption des anions que des cations.

Les réactions sont très dépendantes des conditions chimiques du milieu (notamment pH et force ionique).

Exemples de réactions acido-basiques (Dzombak et Morel, 1990) :



$\equiv\text{XOH}$, $\equiv\text{XOH}_2^+$, $\equiv\text{XO}^-$: groupements de surface. Le symbole \equiv se rapporte à des liaisons avec la surface de la phase solide.

$$K_{a1}^{\text{app}} = (\text{XOH})(\text{H}^+) / (\text{XOH}_2^+)$$

$$K_{a2}^{\text{app}} = (\text{XO}^-)(\text{H}^+) / (\text{XOH})$$

La densité de charge de surface est égale à (Dzombak et Morel, 1990) :

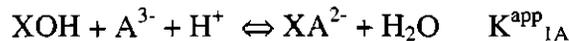
$$\sigma = [F/A.S]([\text{XOH}_2^+] - [\text{XO}^-])$$

A et S représentent respectivement la surface spécifique du solide (m^2/g) et sa concentration (g/l). F : constante de Faraday (C.mol^{-1})

Pour un oxyde de fer hydraté, A a été estimée à $600 \text{ m}^2/\text{g}$, et la densité totale de site à 2.25 mmol/g (Dzombak et Morel, 1990).

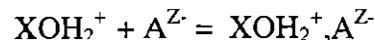
Complexation de surface avec les anions (Dzombak et Morel, 1990)

Complexes de la sphère interne :



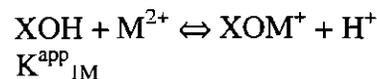
A^{3-} : exemple d'un anion trivalent

Formation possible de complexes de la sphère externe avec les oxyanions (Sposito, 1984) :

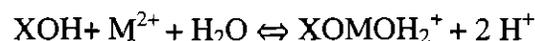


Complexation de surface avec les cations (Dzombak et Morel, 1990).

Complexes de la sphère interne



ou encore



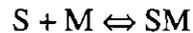
K_{2M}^{app}

M^{2+} : exemple d'un cation divalent

A4.3.3. Isothermes d'adsorption

Ce type de relation exprime, sous un formalisme dérivé de la loi d'action de masse, la répartition d'une espèce entre substrat et milieu environnant.

Soit :



$$K = (SM) / (M) (S)$$

Où

(M) : activité de l'espèce libre M

(SM) : activité de l'espèce adsorbée sur le substrat S

(S) : activité totale en sites d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est obtenue en reportant [SM] en fonction de [M]. Chaque point est mesuré à l'équilibre thermodynamique.

Représentation de Langmuir

Soit :



Cette représentation est basée sur :

$$[SM] = C_{ST} \cdot (K_{ads}[M]) / (1 + K_{ads}[M])$$

où

[M] : concentration de l'espèce libre M

[SM] : concentration de l'espèce adsorbée sur le substrat S

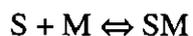
C_{ST} : concentration totale en sites d'adsorption

K_{ads} : constante d'adsorption

Si l'on reporte les $\log([SM])$ en fonction de $\log([M])$, on obtient des isothermes caractérisés par une relation linéaire de pente unitaire pour les faibles valeurs de $[SM]/C_{ST}$.

Isothermes de Freundlich

Soit :



Cette représentation est basée sur :

$$[SM] = (K \cdot [M])^a$$

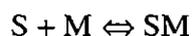
« a » est une constante supérieure à 0. Elle peut être inférieure à 1 ce qui traduit un système où l'adsorption n'est pas proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique réagissante.

A4.3.4. Notion de coefficient de retard

Le transport d'un polluant s'effectue, dans le cas le plus rapide, à la vitesse où le vecteur (nappe...) se déplace. Dans les cas usuels, ce transport est freiné par les processus physico-chimiques (adsorption, etc.) se produisant avec le milieu hôte. Afin de rendre compte globalement de ceci, on représente la différence entre transport du fluide et transport du polluant sous forme d'un coefficient de retard ou taux de rétention.

Le taux de rétention d'un élément chimique dans un système sol-eau est le plus souvent représenté par un coefficient de partage (Rd) :

Soit :



M : élément chimique en solution ; S : substrat solide adsorbant et SM élément chimique adsorbé sur le substrat.

Le coefficient de partage d'un élément chimique entre le solide et la solution est défini comme :

$$Rd = [SM]/[M]$$

A4.3.5. Notion de Kd

Une approche expérimentale du coefficient de retard peut être entreprise à partir de la notion de K_d . Cette notion suppose une adsorption entièrement réversible, instantanée et linéaire. Le K_d représente donc un cas particulier de coefficient de partage.

L'utilisation du K_d suppose donc que le nombre total de sites d'adsorption (C_{ST}) est en large excès par rapport au nombre de moles de l'espèce adsorbable présente dans la phase aqueuse.

La notion de K_d est étroitement liée au système considéré. Ce paramètre dépend en effet des conditions chimiques et des hétérogénéités chimiques et minéralogiques du site. Il convient de ce fait de rester particulièrement prudent quant aux valeurs mesurées qui ne peuvent généralement pas être considérées comme des valeurs intrinsèques.

A4.3.6. Notion de facteur de retard

Le phénomène d'adsorption s.l. va retarder la migration de certains polluants. On définit alors la notion de facteur de retard (R).

Dans le domaine de validité du K_d , le facteur de retard permet de calculer la différence de vitesse de transfert entre un élément qui s'adsorbe et l'eau :

$$R = 1 + Kd \rho / \Omega_{chim}$$

ρ est la densité du solide et Ω_{chim} est la « porosité chimique », c'est-à-dire le rapport entre le volume de solution en équilibre local avec la phase solide, et le volume total de la colonne.

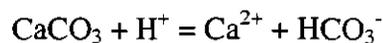
Dans la mesure où il dépend directement du K_d mesuré, le facteur de retard estimé sous certaines conditions ne sera généralement pas extrapolable à d'autres conditions, et a fortiori à d'autres systèmes.

A4.3.7. Réactions de dissolution-précipitation

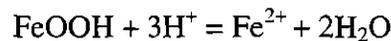
Lorsqu'il y a formation de solide on parle de réaction de précipitation. Lorsqu'un solide est remis en solution, on parle de réaction de dissolution.

Contrairement à la plupart des réactions en phase aqueuse, les réactions de dissolution/précipitation n'atteignent pas systématiquement l'équilibre thermodynamique.

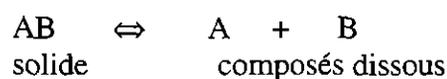
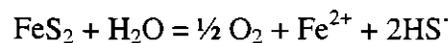
Dissolution de la calcite :



Dissolution de la goethite :



Oxydation de la pyrite (dissolution par oxydation) :



A l'équilibre :

$$K = (\text{A}).(\text{B})/(\text{AB})$$

Avec K : constante d'équilibre

Hors équilibre :

$$Q = (\text{A}).(\text{B})/(\text{AB})$$

Avec Q : produit d'activité ionique

La solution est :

- **sous-saturée par rapport au minéral AB (risque de dissolution de AB) si $Q < K$;**
- **sur-saturée par rapport à AB (risque de précipitation) si $Q > K$;**
- **en équilibre avec AB (rien ne bouge) si $Q = K$.**

On définit le degré de saturation :

$$\Omega = Q/K$$

Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (ex. Cu, Pb, Hg, Ni...) la solubilité diminue d'abord lorsque le pH augmente. Elle passe ensuite par un minimum et réaugmente lorsque l'élément passe sous forme anionique.

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique (As, Se...), la solubilité augmente lorsque le pH augmente.

En condition oxydante, la solubilité des éléments traces cationiques est essentiellement contrôlée par la formation d'oxydes (ex. SnO_2), d'hydroxydes (ex. $\text{Ni}(\text{OH})_2$), d'oxyhydroxydes, de carbonates (ex. PbCO_3) et de phosphates (ex. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Outre la précipitation d'une phase pure, certains éléments traces peuvent s'incorporer au sein d'une phase minérale par coprécipitation avec les constituants majeurs de cette phase. Cet élément vient alors remplacer un élément plus abondant et de propriétés chimiques voisines au sein du minéral.

La mobilité de certains éléments traces peut également être affectée par un chacun du degré d'oxydation. Une des nombreuses illustrations de ce phénomène concerne l'uranium qui est mobile lorsque son degré d'oxydation est de 6 et qui précipite (donc moins mobile) lorsqu'il passe à un degré d'oxydation de 4 (UO_2 : uraninite).

A4.4. PROCESSUS AU NIVEAU DU VECTEUR DE TRANSPORT, AFFECTANT LE TRANSPORT PROPREMENT DIT

L'annexe 3 était consacrée aux variables, paramètres et lois de comportement régissant les **écoulements** d'un ou de plusieurs fluides en milieu poreux saturé ou non.

Dans ce chapitre on examinera quels sont les mécanismes physiques qui, dans une phase liquide donnée (eau ou phase non aqueuse), déterminent le **transport** d'un polluant et l'évolution du panache de pollution. Pour simplifier, il sera uniquement question des nappes mais les mêmes mécanismes de transport s'appliquent aussi dans la zone non saturée et aux pollutions non miscibles (dont les particularités seront brièvement décrites au § 3.2.4.).

A4.4.1. Principaux mécanismes du transport de masse

La propagation d'éléments dissous dans une nappe est sous la dépendance des principaux mécanismes suivants :

- 1) La **convection**, qui est l'entraînement de l'élément à la vitesse moyenne de l'eau.
- 2) La **dispersion**, qui provoque l'étalement du nuage de pollution sous l'effet de l'hétérogénéité du milieu.
- 3) les **échanges avec la phase solide et la phase eau immobile**. Ces échanges induisent un retard à l'avancement du polluant et atténuent les teneurs. La vitesse de ces échanges est réglée par une cinétique.

Dans certains cas, lorsqu'il y a adsorption des éléments sur la matrice solide, il est possible de rendre compte du retard à l'avancement par l'intermédiaire d'un simple coefficient appelé facteur de retard.

- 4) la **dégradation** ou la **biodégradation** pour certains éléments.
- 5) et pour les radionucléides, la **décroissance radioactive**, qui provoque une diminution de la concentration durant le trajet avec éventuellement l'apparition d'éléments dérivés (filiation radioactive).

a) Convection et temps de parcours

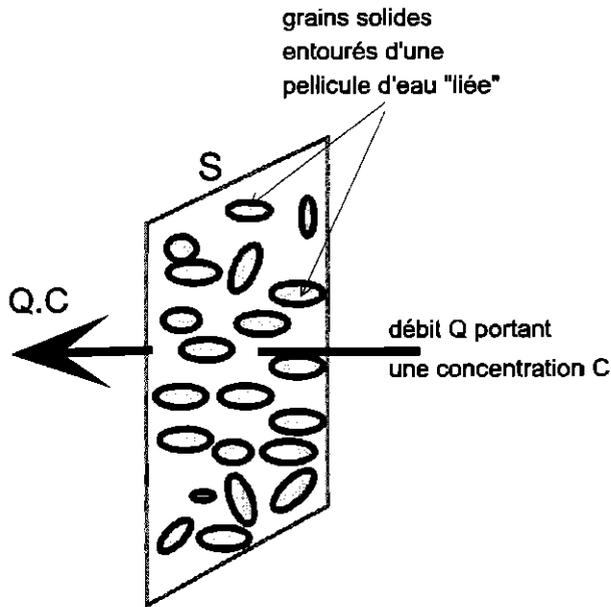
Un flux d'eau Q (en m^3/s) passant au travers d'une section S de milieu poreux véhicule une concentration C (en kg/m^3). Par définition, le flux de masse par convection au travers de la section S est le produit du débit Q par la concentration C :

$$\Phi_{conv} = Q.C \text{ [kg/s]}$$

• Porosité cinématique

La section réelle S_r au travers de laquelle le flux d'éléments dissous passe est inférieure à la section géométrique S car il faut tenir compte de l'existence des grains solides et d'une fraction d'eau dite « immobile » qui ne participe pas à l'écoulement. On définit donc une porosité dite cinématique qui correspond à la fraction d'eau mobile dans le milieu poreux, et qui est bien sûr inférieure à la porosité totale ; c'est le rapport de la section réelle d'écoulement à la section totale :

$$\omega_c = \frac{S_r}{S}$$



FLUX DE CONVECTION
(en kg /unité de temps)

$$\Phi_c = Q.C = (\omega_c.S)u.C$$

Q est le flux d'eau traversant la section S (en m³/unité de temps)
C est la concentration (en kg/m³)
 ω_c est la porosité cinématique
u est la vitesse de l'eau (en m/s)

Fig. A4-1 - Flux de masse par convection au travers d'une section S de milieu poreux.

• **Vitesse réelle**

La section réellement offerte au passage de l'eau est donc : $S_r = \omega_c.S$ et la vitesse de l'eau dans cette section S, appelée vitesse réelle, est alors :

$$u = \frac{Q}{\omega_c S}$$

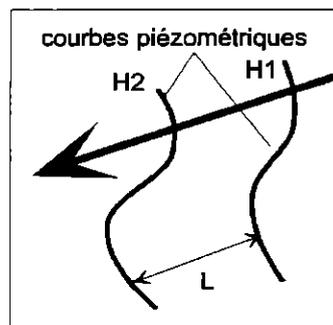
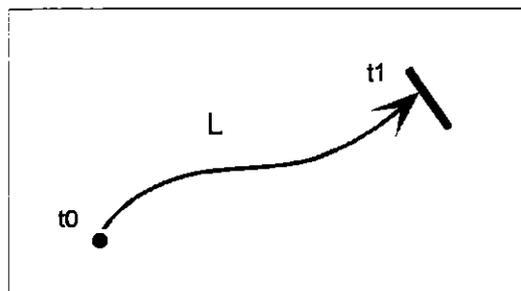
• **Flux de convection**

Le flux de convection est alors :

$$\Phi_{conv} = Q.C = (\omega_c.S)u.C$$

• **Temps de parcours par convection pure**

C'est le temps t_p mis par un élément chimique véhiculé à la vitesse u définie ci-dessus pour parcourir une distance L dans un milieu poreux.



Ce temps est donné par (cf. § 2.2.4)

$$t_p = \omega_c \frac{L}{K.J}$$

Le temps de parcours est donc directement proportionnel à la porosité cinématique : plus celle-ci sera petite, plus le temps de parcours sera bref et inversement.

Quelques valeurs

Perméabilité K (m/s)	Gradient J (%)	Porosité cinématique (%)	Vitesse réelle (m/an)
10^{-4} m/s	0,5	5	315 m/an
$2,10^{-4}$ m/s	0,75	2,5	1890 m/an

De faibles incertitudes sur les paramètres, jouant toutes en sens défavorable en terme de sécurité, par exemple un facteur 2 sur la perméabilité (en augmentation), un facteur 1,5 sur le gradient (en augmentation) et un facteur 2 sur la porosité (diminution) peut donc induire une différence d'estimation appréciable sur les vitesses. Dans le tableau ci-dessus, on passe ainsi de 315 m/an à 1890 m/an, soit 6 fois plus (d'où des temps de parcours divisés par 6).

b) Dispersion

• Définition

La dispersion est liée à l'hétérogénéité du milieu poreux à petite et grande échelle ; elle est à l'origine de « l'étalement » d'un panache de pollution et contribue à diluer les concentrations.

De même qu'il existe un flux de convection, il existe aussi un flux de dispersion. Celui-ci est proportionnel au gradient de la concentration C (loi de Fick). Au travers d'une section S , on a, en faisant intervenir la porosité cinématique :

$$\Phi_{\text{DISP}} = -\omega_c \cdot S \cdot D \cdot \text{grad } C \quad [\text{kg/s}]$$

D est le coefficient de dispersion (m^2/s). Il existe un coefficient de dispersion longitudinale (suivant le sens de l'écoulement) et un coefficient de dispersion transversale. Les coefficients de dispersion sont proportionnels à la vitesse effective u de l'eau :

$$D_L = \alpha_L \cdot u$$

$$D_T = \alpha_T \cdot u$$

α_L et α_T sont les **dispersivités** longitudinale et transversale, **exprimées en m**. Pour une nappe, les valeurs de α_L sont de l'ordre du m à la centaine de m et plus (il existe un effet d'échelle lié aux hétérogénéités du milieu).

On considère en général que α_T (suivant oy) vaut le dixième de α_L . Suivant la verticale Oz on admet que α_T est de l'ordre de $\alpha_L/100$.

• *Effet d'échelle*

Cet effet d'échelle a été mis en évidence par des expériences de traçage : il a été constaté en effet que la dispersivité longitudinale augmente lorsque la distance parcourue par le traceur augmente. Les premiers résultats obtenus par Lallemand-Barres et Peaudecerf en 1978 sur le site d'une nappe alluviale ont été confirmés depuis par de nombreux autres traçages réalisés dans différents milieux. La figure 5, due à Neuman (Water Resources Research, Vol. 26, n° 8, 1990), illustre cet effet.

En première approximation, l'examen de ce diagramme et des diagrammes du même type établis par d'autres auteurs fait apparaître un rapport de 1/10 entre dispersivité et distance parcourue. Ce rapport est à la base d'une règle empirique consistant à dire que pour une distance de parcours de L , la dispersivité à utiliser est de $L/10$.

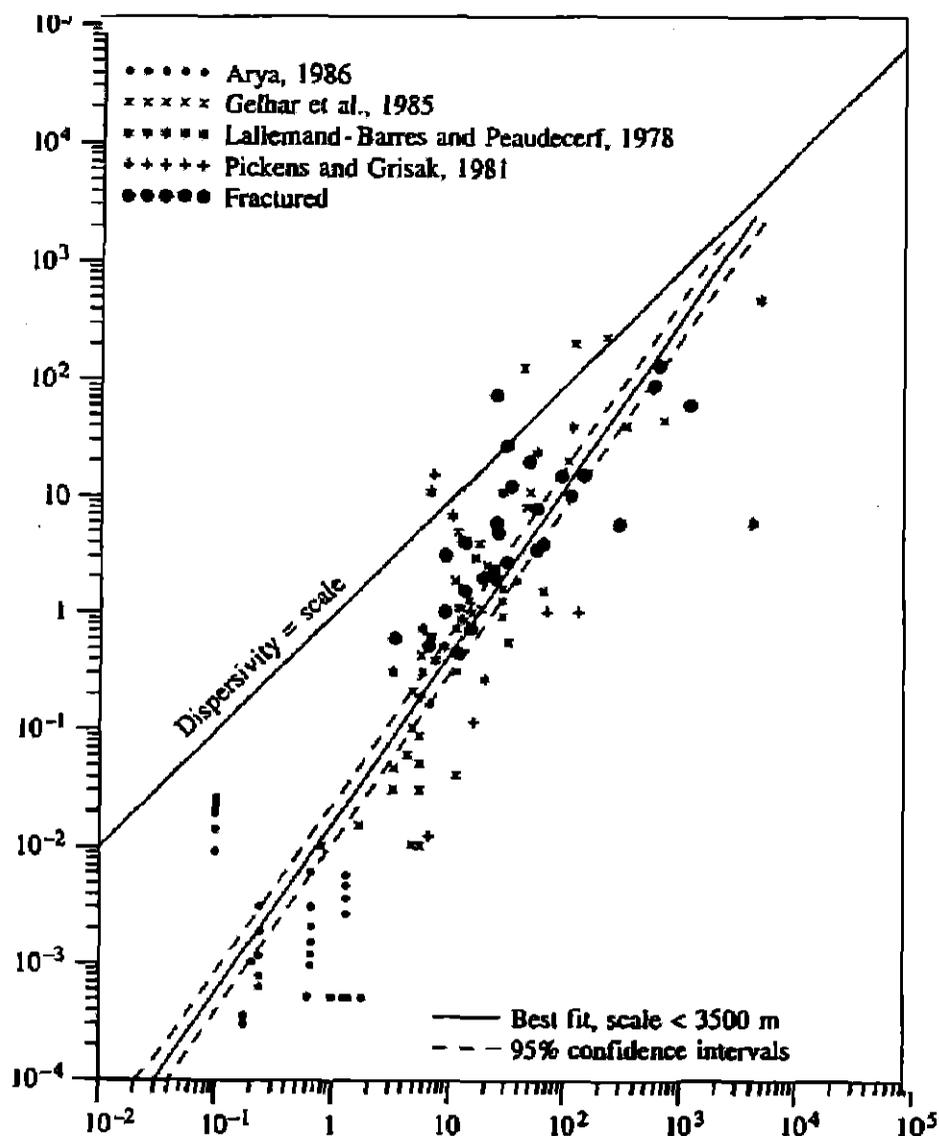


Fig. A4.2 - Dispersivité longitudinale en fonction de la distance (Neumann, 1990).

Mais des relations plus précises ont été proposées. Ainsi, Neuman (1990), après analyse détaillée des données disponibles a établi la relation suivante entre dispersivité longitudinale α_L et distance de parcours L :

$$\alpha_L = 0.0175 L^{1.46}$$

Cette relation fournit par exemple :

- pour L = 50 m, $\alpha_L = 5.3$ m
- pour L = 100 m, $\alpha_L = 14.6$ m
- pour L = 500 m, $\alpha_L = 153$ m

Pour différencier la dispersion qui se manifeste à grande échelle de celle liée à l'hétérogénéité de l'espace poral, on parle de **macrodispersion**. En effet, sur plusieurs km ou dizaines de km, un aquifère est lui-même hétérogène, avec des zones ou des strates dont les valeurs de perméabilité et de porosité peuvent différer sensiblement les unes des autres. Cette variabilité des paramètres hydrodynamiques engendre une variabilité des vitesses d'écoulement et donc de la dispersion puisque celle-ci est fonction des vitesses.

Ainsi, cet effet d'échelle résulte simplement du fait que la probabilité que le soluté rencontre différents niveaux d'hétérogénéité durant son trajet augmente avec la longueur de ce trajet.

Sur le plan de la modélisation régionale, on convient en général d'introduire dans les mailles du modèle une valeur de dispersivité caractérisant l'échelle de la maille, la macrodispersion étant quant à elle générée par la variabilité des vitesses, fonction du champ de perméabilités.

c) Adsorption

Dans un aquifère certains éléments (ou composés) migrent, en première approximation, à la même vitesse que l'eau, tandis que d'autres migrent plus lentement, voire même très lentement. Le tritium, les nitrates, les chlorures, appartient à la première catégorie, le Plutonium et le Césium par exemple à la seconde.

L'affinité d'un élément en solution pour la matrice solide peut être représenté par un coefficient de sorption nommé **Kd** (inverse d'une masse volumique, souvent exprimé en ml/g et appelé aussi coefficient de distribution).

Ce coefficient Kd correspond à l'hypothèse selon laquelle, pour un élément donné, à tout instant la concentration dans l'eau est proportionnelle à la quantité adsorbée sur la matrice de l'aquifère ; le coefficient de proportionnalité est précisément Kd, et on suppose en plus qu'il ne varie pas dans le temps. Dans ces conditions, l'équation du transport se trouve très simplifiée.

Généralement, on combine ensuite simplement la valeur de Kd avec celle du rapport solides/vides de l'aquifère (ce qui implique la porosité du milieu ainsi que, pour des raisons d'unités, la densité ou la masse spécifique de la matrice solide). On obtient alors un nouveau coefficient R appelé **facteur de retard**. L'emploi de ce nouveau coefficient permet de décrire de façon très simple la migration d'un élément qui tend à se fixer sur la matrice solide de l'aquifère : par rapport à un élément n'ayant pas d'affinité pour cette matrice solide, comme le tritium contenu dans l'eau, tout se passe comme si la migration de cet élément était retardée d'un facteur R. Par exemple si $R = 10$, tout se passe comme si la vitesse de migration de l'élément en solution était 10 fois plus lente que celle de l'eau de l'aquifère.

Les coefficients Kd s'avèrent dépendants de très nombreux paramètres : élément considéré, nature minéralogique de la matrice de l'aquifère, composition de l'eau

(abondance des éléments dissous), et surtout pH, voire du potentiel d'oxydo-réduction pour certains éléments. Ils sont souvent déterminés expérimentalement en laboratoire, **mais la transposition des résultats à une autre échelle, par exemple celle d'un aquifère, ne s'avère pas toujours probante.**

A4.4.2. Hypothèses sous jacentes à l'équation classique du transport

L'équation du transport est établie à partir d'un bilan massique faisant intervenir les différents processus décrits ci-dessus (fig. A4-3).

- Pour simplifier l'équation, on peut faire deux hypothèses sur les échanges entre l'eau qui circule dans la porosité cinématique (eau mobile) et une fraction d'eau supposée piégée et ne participant pas aux écoulements (eau immobile) :

1) soit mise à l'équilibre rapide entre eau mobile et eau immobile, ce qui se traduit par (les notations sont précisées par la figure 6) :

$$C_m = C_{im} \Rightarrow \text{reste la porosité totale } \omega$$

2) soit absence d'échange avec la fraction d'eau immobile et dans ce cas :

$$C_{im} = 0 \Rightarrow \text{reste la porosité cinématique } \omega_c$$

La porosité totale étant plus importante que la porosité cinématique (ordres de grandeur respectifs : 25 à 35 % contre 1 à 10 %), il en résultera donc des divergences d'appréciation sur les vitesses.

Quant aux concentrations, elles seront également plus ou moins atténuées suivant le choix fait (dilution plus importante si c'est la porosité totale qui intervient).

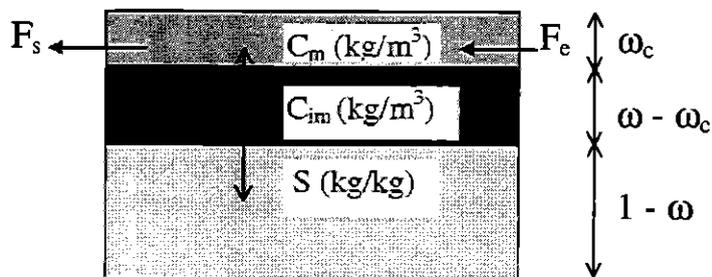
- Enfin, concernant l'adsorption sur la phase solide, on admet souvent, toujours à des fins de simplification, que la cinétique d'adsorption est instantanée et qu'il existe un isotherme d'adsorption linéaire de la forme $S = K_d \cdot C$:

S est la concentration sur le solide en kg/kg,

C est la concentration dans l'eau en kg/m³

K_d coefficient de proportionnalité en m³/kg (cf. §2.3.3 ci-dessus)

Ces hypothèses conduisent à la notion de facteur de retard, multiplicatif de la porosité, mentionné ci dessus (§ 2.3.3 g).



FLUX MASSIQUE ENTRANT F_e
 - **FLUX MASSIQUE ENTRANT F_s**
 =

VARIATION DE MASSE DANS EAU MOBILE
 (porosité cinématique ω_c et concentration C_m)

$$\omega_c \frac{\Delta C_m}{\Delta t}$$

+

VARIATION DE MASSE DANS EAU IMMOBILE
 (porosité eau " immobile " $\omega - \omega_c$ et concentration C_{im})

$$(\omega - \omega_c) \frac{\Delta C_{im}}{\Delta t}$$

+

ÉCHANGE AVEC LA PHASE SOLIDE
 fraction solide $(1 - \omega)$ et concentration S

+

RÉACTIONS CHIMIQUES

Fig. A4-3 - Bilan de masse conduisant à l'équation du transport.

A4.4.3. Processus au niveau du vecteur de transport, affectant la chimie de l'eau lors du transport

Les processus élémentaires chimiques sont décrits largement en annexe 3. Toutefois il existe un processus physique jouant un rôle important, à savoir l'**advection**.

On appelle advection le processus de transfert de fluides (gaz ou liquides) à travers une formation géologique, en réponse à un gradient de pression causé par des variations de

la pression barométrique, du niveau piézométrique ou sous l'effet de la recharge et des infiltrations.

Les transferts thermiques (conductivité thermique) jouent un rôle majeur dans les transferts de gaz : conduction à travers les matériaux (roches et nappes) et advection due à la phase fluide gazeuse (air surtout) via la porosité.

Les principaux paramètres nécessaires pour définir les échanges gazeux sont :

- 1) la **conductivité thermique** ;
- 2) la **diffusion des gaz** ;
- 3) la **perméabilité aux gaz**.

Différents procédés et techniques sont efficaces pour mesurer ces paramètres physiques d'ensemble. Il existe deux mécanismes permettant un écoulement à travers des espaces poreux remplis de gaz. Le premier est la **diffusion**, au cours duquel le courant gazeux résulte du gradient d'oxygène produit par la consommation d'oxygène lors des processus d'oxydation. Le second, étudié par la mesure de la perméabilité aux gaz, est l'**advection**. Dans ce cas, le courant est produit par un gradient de pression établi dans la formation.

Les processus d'écoulement et de transport dans les sols et la zone non saturée sont grandement influencés par la « distribution » physique des matériaux. C'est le cas du contrôle du transport de l'oxygène, paramètre important de la spéciation des polluants métalliques. La taille des grains et la compacité du sol peuvent avoir un rôle en modifiant la surface de contact et le flux d'oxygène. En effet, l'advection et la diffusion de l'oxygène dans l'air interstitiel (zone insaturée) sont améliorées par des grains grossiers, tandis que les particules de petite taille limitent la diffusion de l'oxygène et bien qu'elles possèdent une forte surface spécifique (favorisant les réactions), les réactions d'oxydoréduction peuvent être limitées.

L'état d'altération des particules intervient dans la vitesse d'écoulement de l'air et de l'eau, ainsi que dans son cheminement, ce qui peut créer des phénomènes de dissolution et changer la dispersion et la convection. Il peut ainsi indirectement contrôler les réactions chimiques dépendantes de la cinétique, donc du flux. Il peut, modifiant le parcours, modifier les interactions contaminant-sol.

Les phénomènes de précipitation peuvent amener à un **colmatage** des pores, et modifier ainsi l'écoulement et sa vitesse (modification de la tortuosité...). De même, la **dissolution** de la roche peut intervenir (cas extrême : pollution acide en milieu karstique), ainsi que des phénomènes de **sédimentation**.

Un autre paramètre est la **température** du milieu, qui intervient aussi en déplaçant les équilibres chimiques.

ANNEXE 5

Évaluation du transfert depuis le terme source vers le récepteur

A5.1. APPROCHE DU PROBLÈME VIA UNE SOLUTION ANALYTIQUE

Pour des milieux poreux saturés en eau il existe une assez large gamme de solutions analytiques (à 1, 2 ou 3 dimensions d'espace), mais la plupart d'entre elles impliquent les hypothèses d'homogénéité du milieu et d'uniformité de la vitesse d'écoulement.

Pour des milieux fissurés, les solutions sont très peu nombreuses et concernent des géométries très simplifiées (réseau de fractures parallèles par exemple).

A5.1.1. Une, deux ou trois dimensions

a) Solution 1D

Utiliser un schéma 1D revient à considérer qu'il existe un plan de symétrie passant par la source de pollution (et donc que celle-ci est suffisamment étendue perpendiculairement à ce plan pour que les effets de bord soient négligeables) et qu'il y a homogénéisation de la pollution sur toute l'épaisseur de la nappe (ou bien que la source se prolonge jusqu'au substratum).

b) Solution 2D

Utiliser un schéma 2D revient à considérer qu'il y a homogénéisation de la pollution sur toute l'épaisseur de la nappe (ou bien que la source se prolonge jusqu'au substratum).

c) Solution 3D

L'exemple de solution présenté ici est dû à Galya (1987 - *A horizontal plane source model for ground water transport* - Ground Water - Vol 25, n° 6 - 1987). Elle permet de suivre en 3D l'évolution d'une pollution issue d'une ou de plusieurs sources situées au toit de la nappe ($z = 0$).

L'exemple traité illustre la stratification de la pollution en fonction de la profondeur. Les caractéristiques de la nappe sont :

- épaisseur : $E = 30$ m
 - perméabilité: $K = 3,10^{-4}$ m/s
 - gradient: $J = 0,5$ %
 - porosité: $\omega = 5$ %
 - dispersivité longitudinale : 50 m
 - dispersivité transversale suivant axe oy : 5 m
 - dispersivité transversale suivant axe oz : 0,5 m
- ⇒ vitesse réelle : $u = 2.59$ m/jour

Les caractéristiques de la source de pollution sont :

- localisation : au toit de la nappe et en $x = 0$, $y = 0$
- dimension : 10 m \times 10 m
- intensité : 100 g/m²/jour

L'évolution des concentrations en $x = 200$ m, $y = 0$ et pour différentes profondeurs (5 m, 10 m, 20 m et 25 m) est représentée sur la figure ci-après.

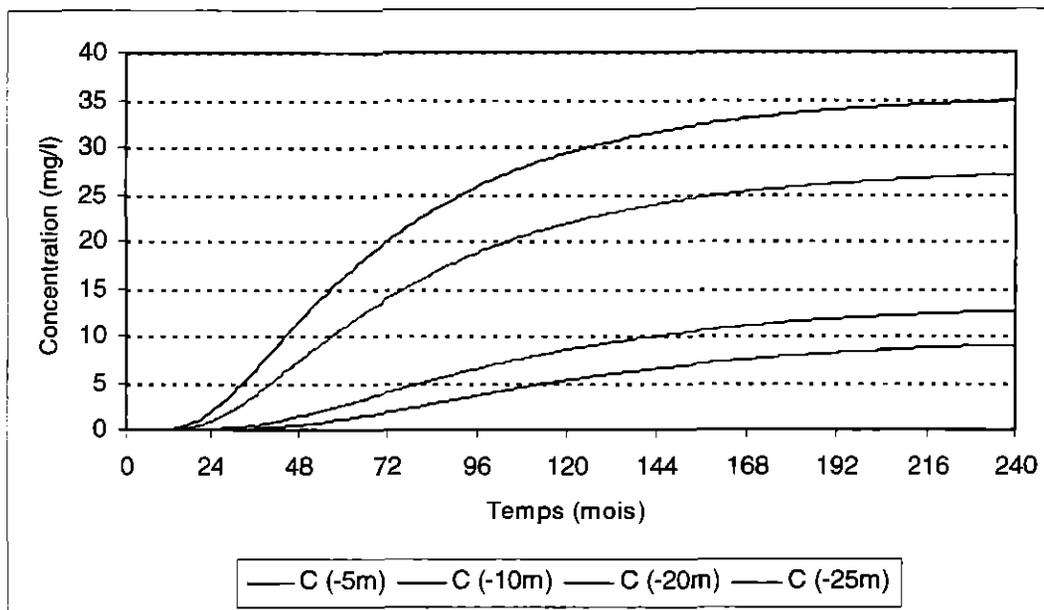


Fig. A5-1 - Exemple d'utilisation d'une solution analytique 3D (solution de Galya) - Courbes d'évolution des concentrations en fonction de la profondeur.

A5.1.2. Modalités d'injection du polluant

Les modalités d'injection du polluant traitées par les solutions analytiques usuelles sont :

- **l'injection brève.** Mathématiquement, elle est instantanée et se traduit dans les conditions aux limites par une impulsion de type « Dirac ». Pratiquement, si on utilise les solutions correspondant à ce mode d'injection, il faut que l'injection soit brève par rapport à l'intervalle de temps que l'on considère ;

- **l'injection continue.** Il peut s'agir :

- . soit de l'injection continue d'une masse, à taux constant ou variable dans le temps ;
- . soit de l'injection continue d'une masse, la source restant à concentration constante.

Entre ces deux types extrêmes, fréquemment rencontrés dans les expériences de traçage, prend place l'injection de durée finie, sur un intervalle de temps $[t_0, t_1]$.

En utilisant le principe de superposition (applicable en raison de la linéarité de l'équation du transport de masse), il est possible de traiter le cas de plusieurs sources de pollution ou encore des injections variables dans le temps.

A5.2. MODÈLES NUMÉRIQUES

Le modèle numérique est la transcription algorithmique du modèle mathématique choisi pour rendre compte des processus de pollution, c'est-à-dire la formulation numérique du système d'équations sélectionnées et des relations utilisées pour assurer le couplage de ces équations ; cette formulation est fonction du mode de résolution choisi.

Ces équations peuvent être plus ou moins nombreuses suivant le nombre de phases et de composants.

A5.2.1. Différents types de modèles numériques

- Dans le cas d'une pollution miscible en nappe, sans modification sensible de la masse volumique de l'eau, deux équations suffisent :
 - **l'équation de l'écoulement de l'eau** dont la résolution fournit les charges hydrauliques puis le champ de vitesses ;
 - **l'équation du transport** (convection et dispersion) dont la résolution fournit les concentrations.

Ces deux équations sont résolues successivement.

- Si le polluant modifie sensiblement la masse volumique de l'eau, les deux équations précédentes doivent être résolues simultanément (cf. 3.2 et Ann. 3, loi de Darcy généralisée). Le **couplage** est assuré par une loi de dépendance entre concentration et masse volumique.

Ce sera par exemple le cas d'une pollution de nappe côtière par intrusion d'eau salée.

- Dans un problème polyphasique, le nombre d'équations et de relations peut devenir très important. Ainsi dans le modèle de Pinder et Abriola 27 équations indépendantes sont nécessaires pour simuler une pollution par des hydrocarbures (Pinder & Abriola, 1986).

A5.2.2. Techniques de résolution

a) Différences finies et éléments finis

Les équations du modèle mathématique sont discrétisées et résolues à l'aide d'une technique appropriée. Les schémas de résolution les plus utilisés sont les différences finies et les éléments finis. On trouvera donc deux grandes catégories de logiciels, ceux qui utilisent les différences finies et ceux qui utilisent les éléments finis.

Un schéma aux **différences finies** consiste à discrétiser le domaine en mailles carrées ou rectangulaires.

Les grandeurs calculées sont des **valeurs moyennes caractérisant les mailles** et non des valeurs au centre des mailles.

Dans un schéma aux **éléments finis**, le domaine est découpé en éléments triangulaires ou quadrangulaires et les valeurs calculées sont des **valeurs aux noeuds du maillage**.

Avantages et inconvénients

Les différences finies offrent une plus grande facilité de construction d'un modèle que les éléments finis (en particulier dans l'introduction des données et les contrôles de cohérence).

Mais, dans la résolution de l'équation du transport, un schéma aux différences finies conduit en général à une erreur numérique sur les concentrations, erreur due au passage « forcé » du soluté par le centre des mailles adjacentes à la maille de calcul et due également au calcul d'une concentration moyenne dans chaque maille à chaque pas de temps.

Cet effet parasite, appelé **diffusion numérique**, ne peut être éliminé que dans très peu de cas (par exemple un écoulement parallèle à une direction du maillage) ou bien au prix d'une discrétisation très fine (avec une taille des mailles de l'ordre de la dispersivité transversale).

Pour contrer cette diffusion numérique, il est recommandé de respecter deux critères :

- 1) le critère de Courant ;
- 2) le critère de Peclet.

En simplifiant :

- le critère de Courant revient à imposer une contrainte sur le pas de temps qui doit être choisi si possible de façon à ce que pas plus d'une maille ne soit franchie durant le pas de temps ;
- le critère de Peclet revient à imposer une contrainte sur la taille des mailles qui doit être inférieure à deux fois la dispersivité.

Avec une méthode aux éléments finis, il est possible de remédier à la diffusion numérique mais seulement partiellement.

b) Marche aléatoire

Les méthodes dites de « marche aléatoire » (random walk) ont été développées au début des années 1980 pour éviter l'écueil de la diffusion numérique. Dans ces méthodes, le soluté en mouvement est représenté par un grand nombre de particules, chacune porteuse d'une masse élémentaire dont le cumul est égal à la masse totale du soluté. A chaque pas de temps, chaque particule subit d'abord un déplacement convectif le long

d'une trajectoire préalablement calculée, puis, pour simuler la dispersion, des déplacements aléatoires successifs : 1 suivant la direction de l'écoulement, 1 suivant la direction orthogonale dans le plan horizontal et 1 suivant la direction orthogonale dans le plan vertical.

Si la diffusion numérique est éliminée, cette technique n'est pas néanmoins exempte de problèmes : d'une part, plusieurs dizaines de milliers de particules peuvent être nécessaires pour obtenir une précision suffisante, d'où des temps de calcul très longs et d'autre part les zones de très faibles perméabilités peuvent piéger des particules d'où des surconcentrations locales (des techniques de réflexion des particules sont alors nécessaires).

En milieu homogène, il n'y a pas de contrainte sur le pas de temps ; par contre en milieu hétérogène, le pas de temps doit être choisi de façon à ce que les particules ne traversent pas par convection plusieurs mailles ayant des paramètres différents (perméabilité, porosité).

c) Méthode des caractéristiques (Method of Characteristics : MOC)

Il s'agit d'une technique de résolution mixte : la convection est traitée en déplaçant des particules le long de trajectoires tandis que la dispersion est résolue suivant un schéma aux différences finies. A chaque pas de temps :

- 1) on déplace toutes les particules sans tenir compte de la dispersion ; après déplacement, on dénombre les particules dans les mailles et l'on déduit les concentrations ;
- 2) On résout ensuite le problème de la dispersion suivant un schéma aux différences finies en partant des concentrations fournies par le calcul précédent.

Cette méthode est intéressante car elle permet d'éviter :

- la diffusion numérique puisqu'elle utilise des particules pour traiter la convection ;
- les problèmes dispersifs qui surgissent, eux, avec l'utilisation de particules car la dispersion est résolue avec un schéma aux différences finies.

Néanmoins, comme pour la méthode de marche aléatoire, il faut beaucoup de particules et de toutes façons, en milieu hétérogène, choisir le pas de temps de sorte que les particules ne franchissent pas par convection plusieurs mailles de caractéristiques différentes durant ce pas de temps.

A5.3. MODÉLISATION

A5.3.1. Modélisation des pollutions miscibles

Le polluant ne formant pas de phase distincte de celle de l'eau, **la modélisation est conduite en monophasique**. Dans tous les cas, qu'il s'agisse d'une pollution localisée

ou se développant à l'échelle régionale, la construction du modèle suit les mêmes étapes. En particulier le modèle d'écoulement doit être mis au point avant le modèle de transport.

On présente ci-dessous un exemple relatif à la construction d'un modèle permettant de prévoir l'évolution d'une pollution par des nitrates.

a) Données nécessaires pour modéliser la nappe en régime transitoire

- Données pour la construction de la géométrie du modèle :

- cotes du substratum et s'il y a lieu des différentes strates ou couches géologiques identifiées ;
- cotes topographiques (pour gérer les zones d'émergence de la nappe : sources, marais,..) et cotes du toit des couches (si plusieurs couches).

- Données sur l'aquifère :

- cartes piézométriques et chroniques piézométriques nécessaires au calage du modèle hydrodynamique ;
- prélèvements effectués dans la nappe (AEP, industries, irrigation) ;
- paramètres hydrodynamiques disponibles : perméabilité et coefficients d'emmagasinement.

Remarque : le calage du modèle sur les observations piézométriques permet de restituer les données qui ne peuvent être connues en chaque maille du modèle, c'est-à-dire les perméabilités et les coefficients d'emmagasinement. La recharge de la nappe peut être également restituée par calage.

- Données climatologiques

- Précipitations brutes et efficaces, ETP, données de base pour le calcul d'un bilan hydrique et de la quantité d'eau infiltrée.

- **Zone non saturée**

Si la zone non saturée est prise en compte, il faut être en mesure de la caractériser par les lois de comportement précédemment décrites (p. 64 et suivantes), c'est-à-dire lois de rétention et lois de perméabilité. La plupart du temps, compte tenu du coût d'acquisition des mesures permettant d'établir ces lois et des problèmes de transposition à l'échelle régionale, il s'agira de lois et de paramètres extraits des bases de données disponibles.

Si la zone non saturée n'est pas modélisée, il faut éventuellement évaluer les temps de transfert entre la surface du sol et la surface de la nappe et les conditions en entrée de la zone saturée.

b) Données nécessaires pour modéliser le transport de nitrates

• Données agricoles

- occupation du sol ;
- consommation en azote des cultures (ce qui implique de connaître les rendements) ;
- épandages de fertilisants azotés ;
- capacité de minéralisation des sols (nitrates provenant de la minéralisation de la matière organique du sol).

• Des historiques de teneurs en nitrates dans la nappe

A5.3.2. Modélisation des pollutions non miscibles

La plupart des modèles sont construits dans le cadre de la recherche pour comprendre et reproduire les phénomènes observés mais aussi pour tester les méthodes de résolution des systèmes d'équations retenus (nombreux problèmes numériques liés aux différents couplages, traitements des interfaces abrupts entre phases, choix des inconnues...).

Les modèles opérationnels concernent surtout la zone non saturée et ont souvent été destinés à dimensionner des opérations de décontamination.

Compte tenu de la complexité des phénomènes, différents niveaux de simplification sont utilisés pour mettre en œuvre une modélisation.

Niveau 1 - écoulement monophasique eau et transport

On modélise uniquement le transport des composants solubles une fois la nappe atteinte en estimant l'intensité de cette source de pollution secondaire (quantité de composants relâchés par unité de temps).

Niveau 2 - écoulements diphasiques eau-huile

On modélise uniquement les écoulements immiscibles eau-huile sans traiter les problèmes de transport. Exemple : Kueper & Frind, 1991. Il s'agit d'une modélisation 2D en coupe verticale en zone saturée uniquement.

Niveau 3 - écoulements triphasiques

Les phases eau, air et huile sont prises en compte par l'intermédiaire des lois caractéristiques. Mais le plus souvent, la phase air est supposée immobile et à la pression atmosphérique. Exemple : Faust *et al.* (1989).

Niveau 4 - écoulements triphasiques avec transport

On modélise le transport d'un composant pouvant se répartir dans les 3 phases. Le transport est convectif dans la phase eau et huile et seulement diffusif dans la phase air. Celle-ci est supposée immobile et à la pression atmosphérique. Exemple : Forsith (1988).

A5.3.3. Logiciels disponibles

Parmi la grande variété de logiciels disponibles, souvent mis au point aux Etats-Unis, peu nombreux sont ceux qui sont capables de traiter une pollution sous tous ses aspects. A titre d'exemple, 4 logiciels polyvalents largement utilisés en France et à l'étranger sont décrits succinctement ci-dessous.

- ***MT3DMS (U.S.A.)***

Il s'agit d'un logiciel dédié uniquement au transport de masse **dans les nappes (convection, dispersion et réactions chimiques)** mais il est en prise directe avec le logiciel MODFLOW de l'U.S. Geological Survey qui prend en charge la modélisation des écoulements d'eau (MODFLOW peut être considéré comme un standard international en matière de modélisation de nappes).

Le logiciel a d'abord été développé (sous le nom de MT3D) par la société Papadopoulos & Associates avec l'aide financière de l'U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Depuis 1990 il est dans le domaine public. Comme pour MODFLOW, dont la version de base est aussi dans le domaine public, différentes versions commerciales existent différant par leurs préprocesseurs graphiques.

MT3DMS (MT3D Multi Species) est la version actuelle de MT3D qui permet de prendre en compte le transport simultané d'éléments pouvant interagir entre eux et avec la phase solide suivant **différentes cinétiques et isothermes d'adsorption**.

MT3DMS prend en compte les échanges entre une phase d'eau mobile et une phase d'eau immobile. Chaque maille est donc caractérisée par une **double porosité**. Cette possibilité peut être mise à profit pour simuler le transport d'éléments dans des milieux à double porosité (de fissures et matricielle).

L'équation du transport peut être résolue suivant différentes techniques :

- les différences finies classiques ;
- différentes variantes de la méthode des caractéristiques ;
- la méthode dite TVD (Total Variation Diminishing) qui permet de traiter plus correctement les fronts abrupts et de minimiser oscillations et diffusions numériques.

• **MOFAT (U.S. Environmental Protection Agency)**

Il s'agit d'un logiciel aux **éléments finis** permettant de modéliser des écoulements **triphases** (Eau, Huile, Gaz) en **milieux poreux** en **coupe verticale (x,z)** ou en **coupe radiale (r,z)**.

Le logiciel simule le transport d'éléments (jusqu'à 5 espèces chimiques) par convection et dispersion et le passage d'éléments d'une phase à une autre. La phase huile peut être constituée de LNAPL ou bien de DNAPL. Les composants pris en compte dans le transport peuvent se répartir dans les 3 phases et dans la phase solide suivant des cinétiques linéaires. Une ou deux des trois phases peut être absente localement.

Les propriétés du milieu poreux sont prises en compte par l'intermédiaire des lois de perméabilité relative en fonction de la saturation et le couplage entre phases est assuré par les lois de pression capillaire en fonction de la saturation.

• **MARTHE (France - BRGM)**

Il s'agit d'un logiciel complet de modélisation hydrodynamique pouvant traiter toutes les configurations d'écoulements dans un **milieu poreux** (ou poreux équivalent) : en 2D (plan ou coupe verticale), en 3D ou en multicouche, en **zone saturée et/ou non saturée**, en régime permanent ou transitoire. Marthe permet de prendre également en compte les échanges entre un réseau hydrographique et les nappes sous-jacentes.

Des **problèmes densitaires** (thermique et salinité) peuvent également être traités, totalement couplés à l'hydrodynamique ainsi que des **problèmes d'écoulements diphasiques**.

Les calculs hydrodynamiques sont effectués suivant un schéma aux **différences finies**. Le logiciel permet également de réaliser automatiquement une analyse d'incertitudes (méthode statistique par calcul de la matrice des variances-covariances des paramètres).

Pour le transport de masse, selon le type de problème posé (dominance de la convection ou de la dispersion), l'utilisateur peut choisir entre trois techniques de calcul pour optimiser le schéma de transport mis en oeuvre :

- différences finies ;
- méthode des caractéristiques (MOC) ;
- méthode des déplacements aléatoires (Random Walk).

Les **interactions physico-chimiques** entre eau, polluant et phase solide peuvent être simulées par couplage direct entre le modèle de transport et un modèle chimique établi en fonction du contexte géochimique caractérisant l'aquifère.

• ***HYTEC 2D (France – ENSMP)***

Ce logiciel résulte du couplage entre un code de calcul de **spéciation chimique** (CHESS) et un code de calcul des écoulements et du transport de masse en solution (METIS). Le logiciel intègre tous les processus importants tels que la spéciation, l'adsorption, l'oxydo-réduction, la précipitation et la dissolution de minéraux.

Les problèmes d'écoulement et de transport sont résolus suivant un schéma aux **éléments finis**.

Seules les **pollutions miscibles en nappe** sont traitées.

ANNEXE 6

Bibliographie des annexes

Brouwer (1983).

Davis (1950).

Dzombak & Morel (1990).

Galya (1987) - A horizontal plane source model for ground water transport – *Ground Water* - Vol 25, n° 6.

Gapon (1933).

Kielland (1935).

Krishnamoorthy & Overstreet (1949).

Langmuir et Mahoney (1984).

Meus Ph., Bakalowicz M. (1997) - Les traçages artificiels, outils de reconnaissance et d'étude des aquifères karstiques. *Hydrogéologie*, n° 3.

Mangin (1975).

Neuman (1990) - *Water Resources Research*, 26, n°8.

Pitsch *et al.* (1992).

Routson et Serne (1972).

Sayles et Mangelsdorf (1979).

RamRao, B., LaVenue M., de Marsily G. & Marietta M. (1994) - Pilot point methodology for automated calibration of an ensemble of conditionally simulated transmissivity fields 1. Theory and computational experiments. *Water Resources Research*, vol. 31, n° 3.

Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J. & Duijnsveld (2000) - Redox : Fundamentals, processes and applications. Springer Verlag, Heidelberg, 251 p.

Sposito G. (1989) - The chemistry of soils. Oxford University Press, 277 p.

Vanselow (1932).

