

Principales familles de polluants des eaux souterraines

Sébastien KASKASSIAN - BURGEAP

Plan

- Typologie de polluants et migration des NAPL dans le milieu souterrain
- Propriétés bio-physico-chimiques et bases de données
- Comportements dans les aquifères

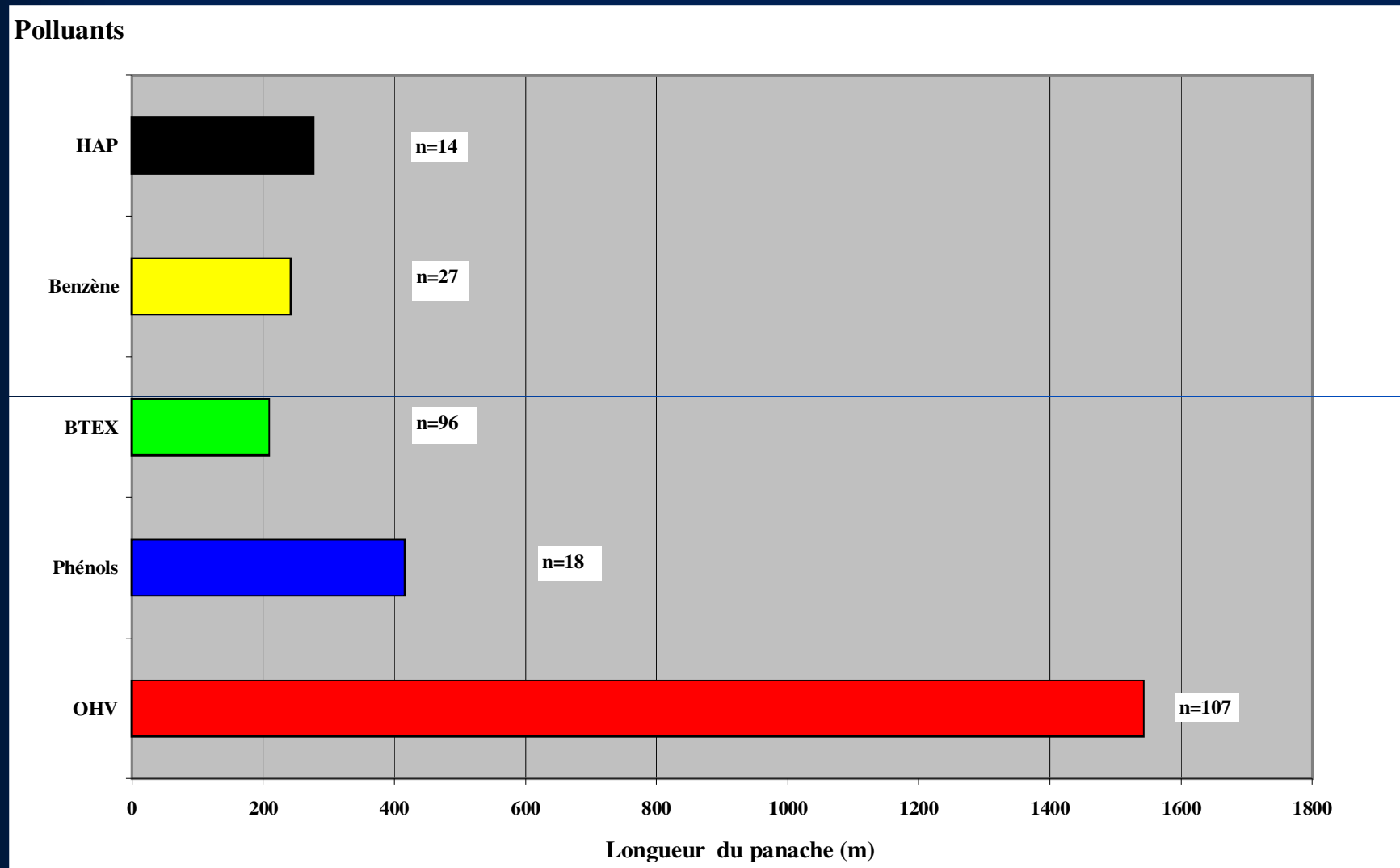
Sites pollués en France

2 bases sur internet

- BASOL (www.basol.ecologie.gouv.fr) : sites pollués nécessitant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
- BASIAS (<http://basias.brgm.fr>) : sites industriels abandonnés ou non et qui sont susceptibles d'engendrer une pollution
- 4033 sites dans BASOL (déc.2007), dans 70% des cas pollution sol ou nappe avérée avec comme polluants :

Polluants	Présence dans les sites
Hydrocarbures	40.99 %
H.A.P	17.80 %
Pb	18.13 %
Zn	10.36 %
Solvants halogénés	15.37 %
Cr	15.87 %
Cu	14.80 %
As	12.50 %
Ni	10.49 %
Cd	6.40 %

Moyenne des longueurs de panaches générés par différents types de polluants (Teutsch et al., 1997)



Typologie simplifiée des principaux polluants

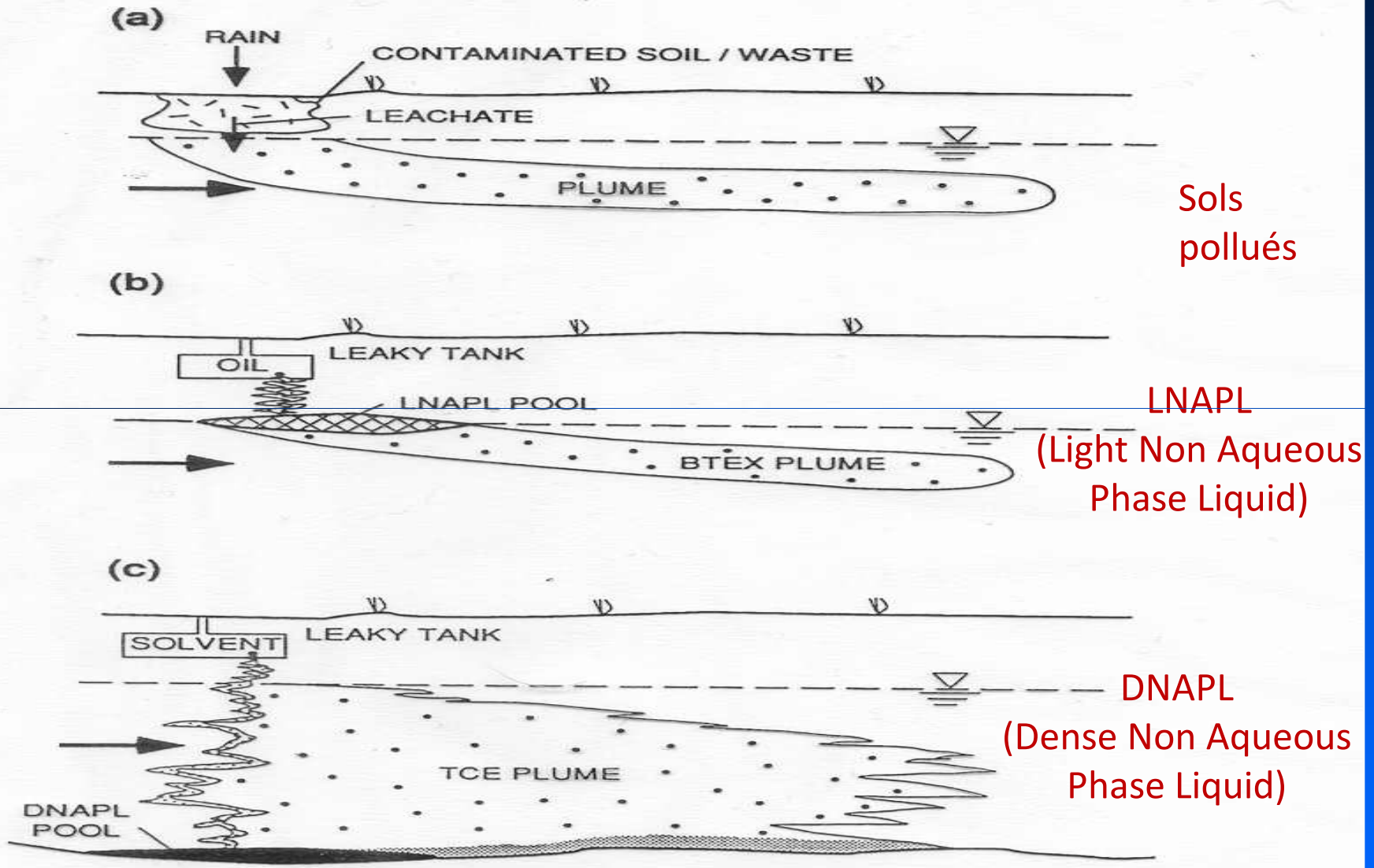
Familles de polluants et exemples	Principales propriétés communes	Activités génératrices
HYDROCARBURES PETROLIERS COURANTS - Essences - Gazole - Fuel-Oil domestique - Carburants d'aviation - Pétrole brut - Naphta	- Plus légers que l'eau - Bio-dégradables - Globalement peu solubles mais fraction soluble possible - Volatils ou comportant une fraction volatile - Viscosité variable - Adsorption variable	- Stations-services - Dépôts de stockage - Installations de transport (port, pipes) - Raffineries - Transports (Fer, route)
HYDROCARBURES LOURDS - Fuels lourds - Goudrons de houille - Goudrons de pétrole - Créosotes	- Densité variable - Peu bio-dégradable - Peu solubles - Peu volatils - Visqueux - Adsorption en générale forte	- Chaudières, centrales thermiques - Usines à gaz - Raffineries - Traitement de bois...
HYDROCARBURES HALOGENES ALIPHATIQUES - Nombreuses formules, les plus courantes : TCE, TCA, PCE, chloroforme bromoforme...	- Dense - Peu bio-dégradables - Relativement solubles - Volatils - Fluides - Adsorption en générale faible	- Traitement de surface, mécanique - Industrie chimique - Nettoyage à sec - Très courants dans de nombreuses industries...

Typologie simplifiée des principaux polluants

Familles de polluants et exemples	Principales propriétés communes	Activités génératrices
<p>“METAUX LOURDS” Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Zn...</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubilités variables suivant les sels et la spécification - Adsorption générale forte - Non volatils (sauf le Mercure) - Pas bio-dégradables 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de surface - Traitement du bois - Minéralurgie, métallurgie - Electrolyse du sel, dépôts et exploitation minière, décharges, ordures ménagères
<p>AUTRES ORGANIQUES - Hydrocarbures oxygénés : Glycols, alcools, phénols, furane, additifs des carburants modernes (MTBE, TAME)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Fortement solubles - Bio-dégradables - Autres propriétés variables 	<ul style="list-style-type: none"> - Variables
<p>- Halogénés cycliques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nombreux pesticides - PCB - Pentachlorophénol 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu volatils - Très peu à pas bio-dégradables 	
<p>AUTRES PRODUITS MINÉRAUX - Nitrates - Cyanures - Chlorures, Sulfates</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Très variables en fonction des sels incriminés et des propriétés physiques et chimiques des sols 	<ul style="list-style-type: none"> - Explosifs - Usines à gaz

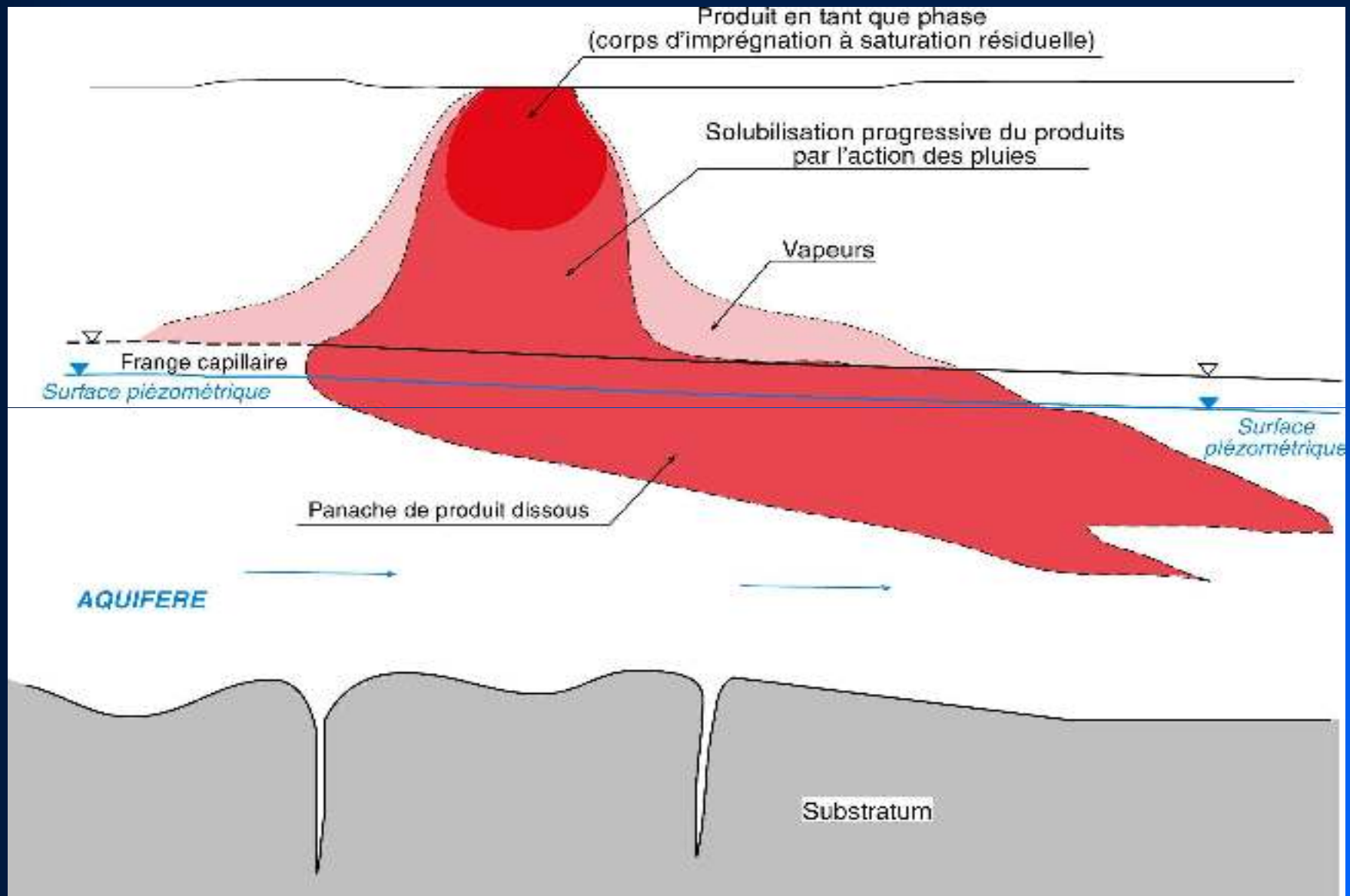
Contamination radioactive

Typologie des polluants en fonction de leur comportement dans le milieu souterrain

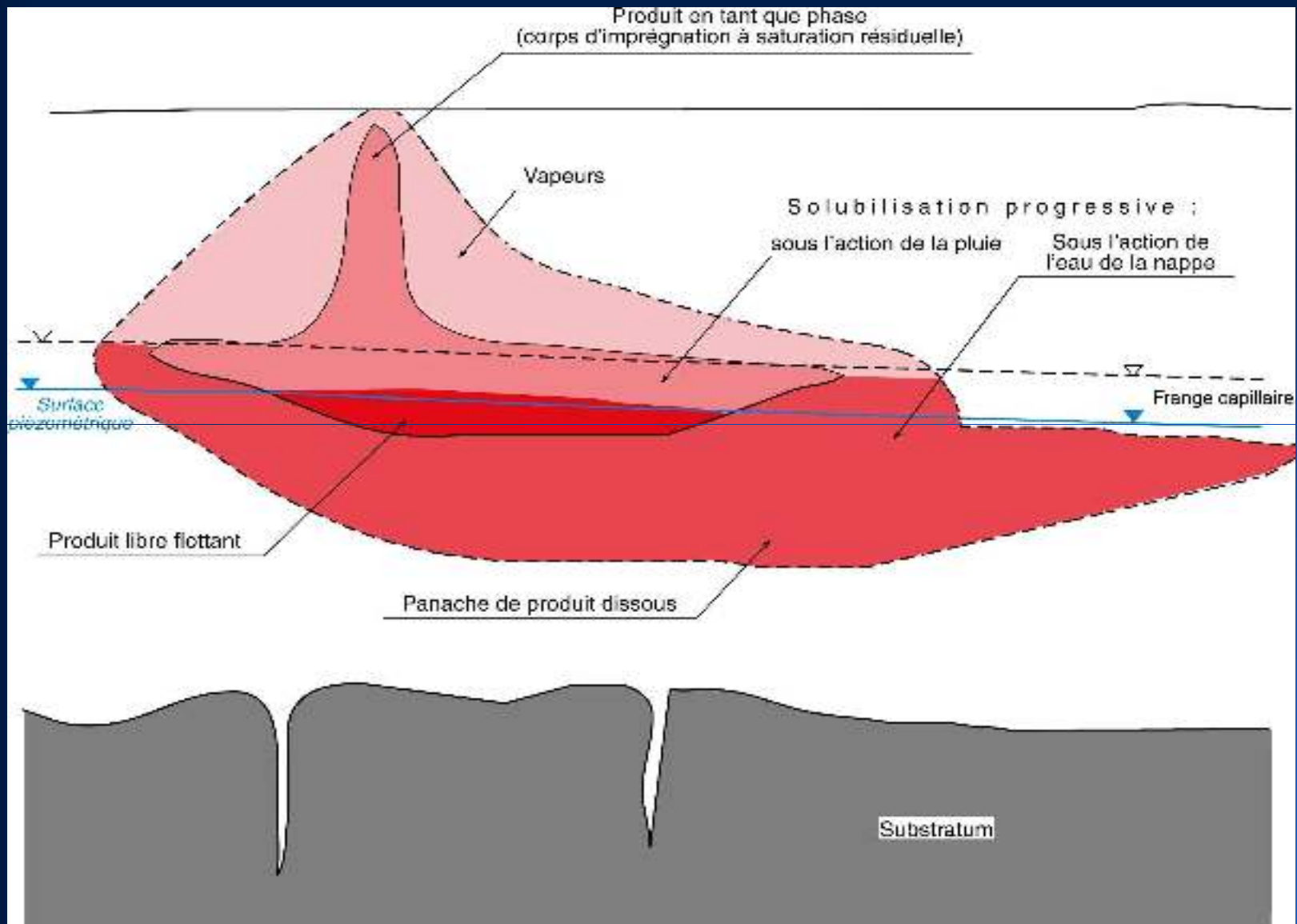


Source : Pankow & Cherry, 1996

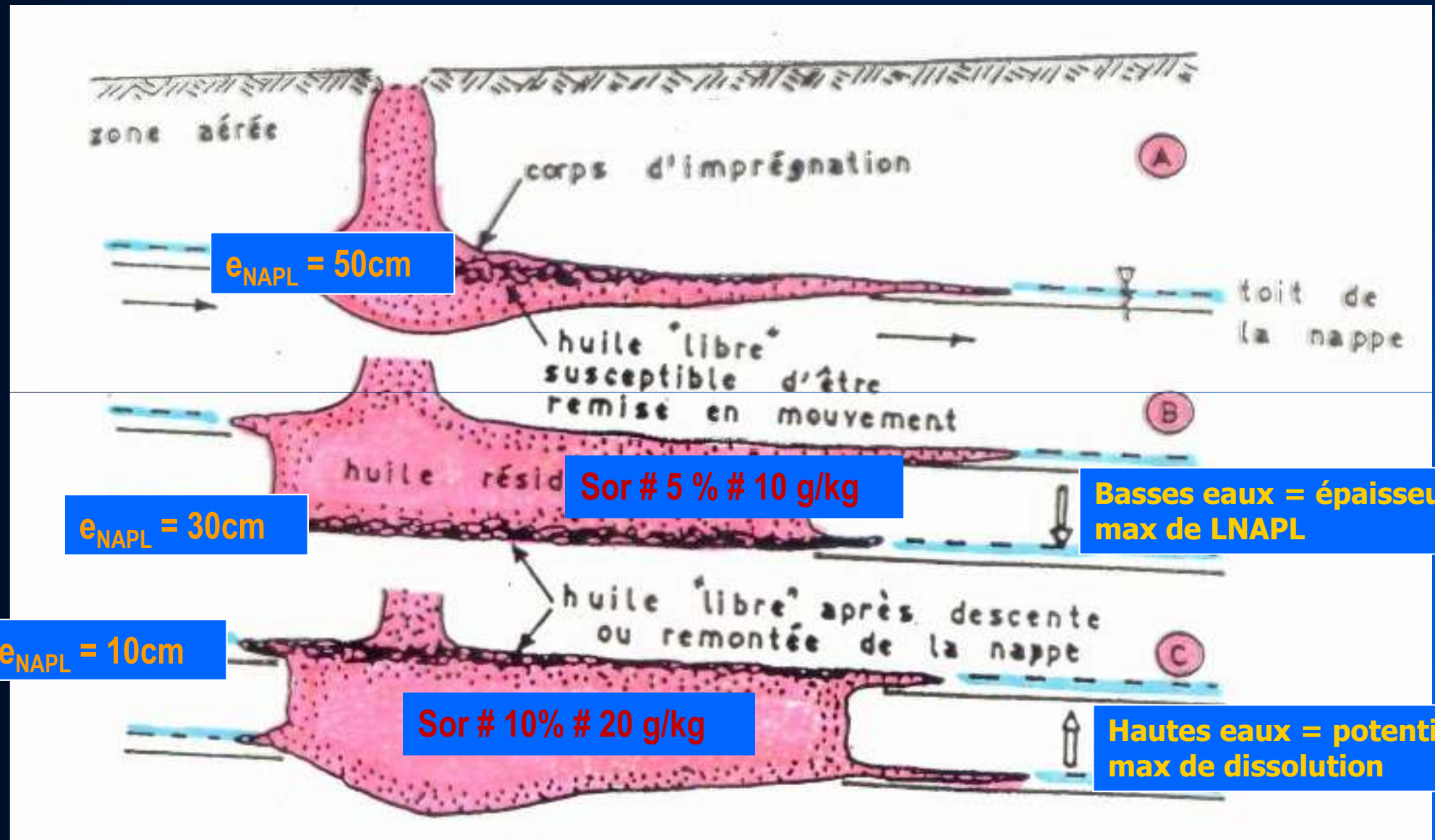
Migration des LNAPL en ZNS



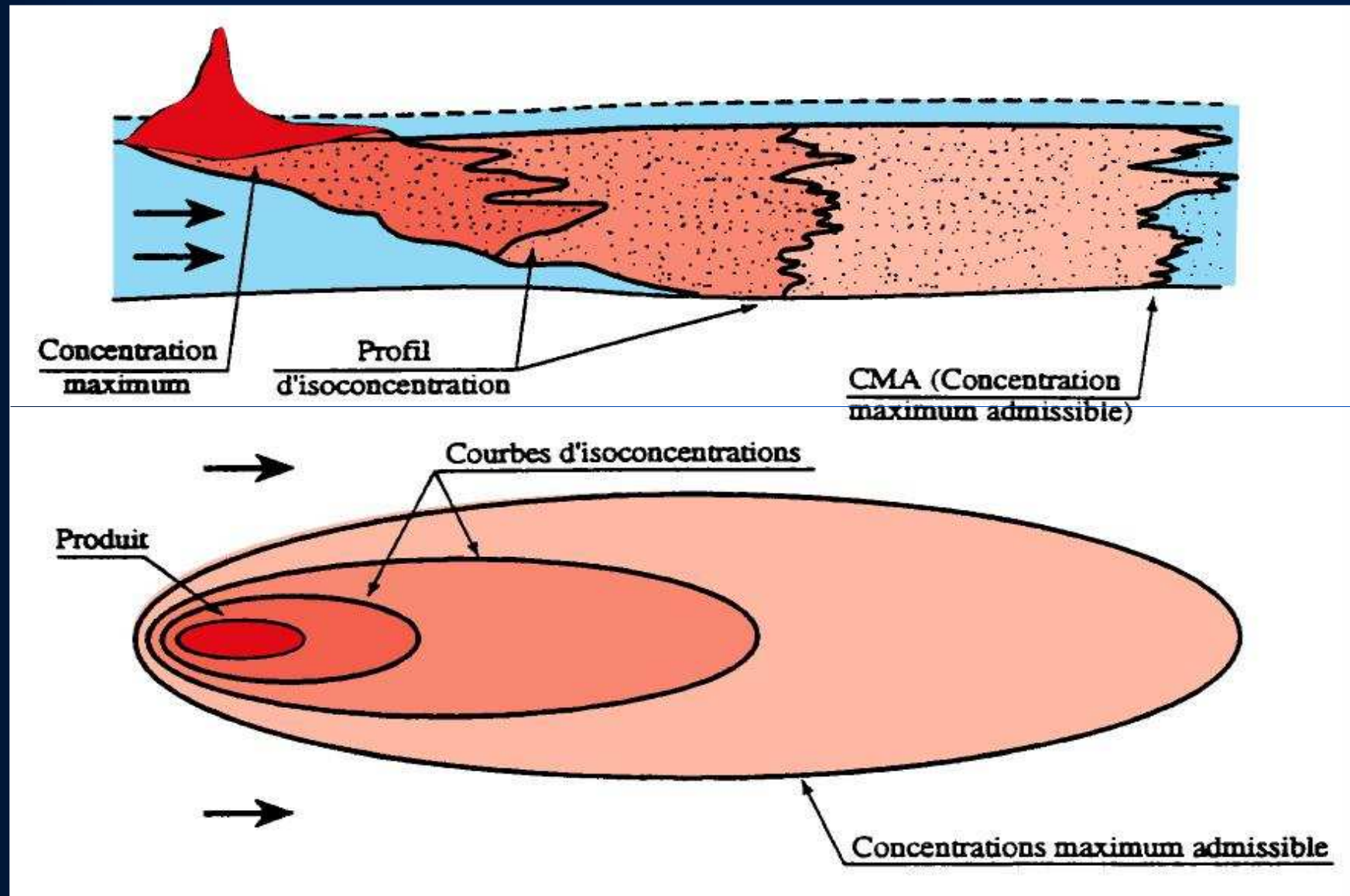
Migration des LNAPL ayant atteint la nappe



Impact du battement de la nappe sur des LNAPL



Développement d'un panache dans la nappe issu d'une source de type LNAPL



Migration des DNAPL en ZNS

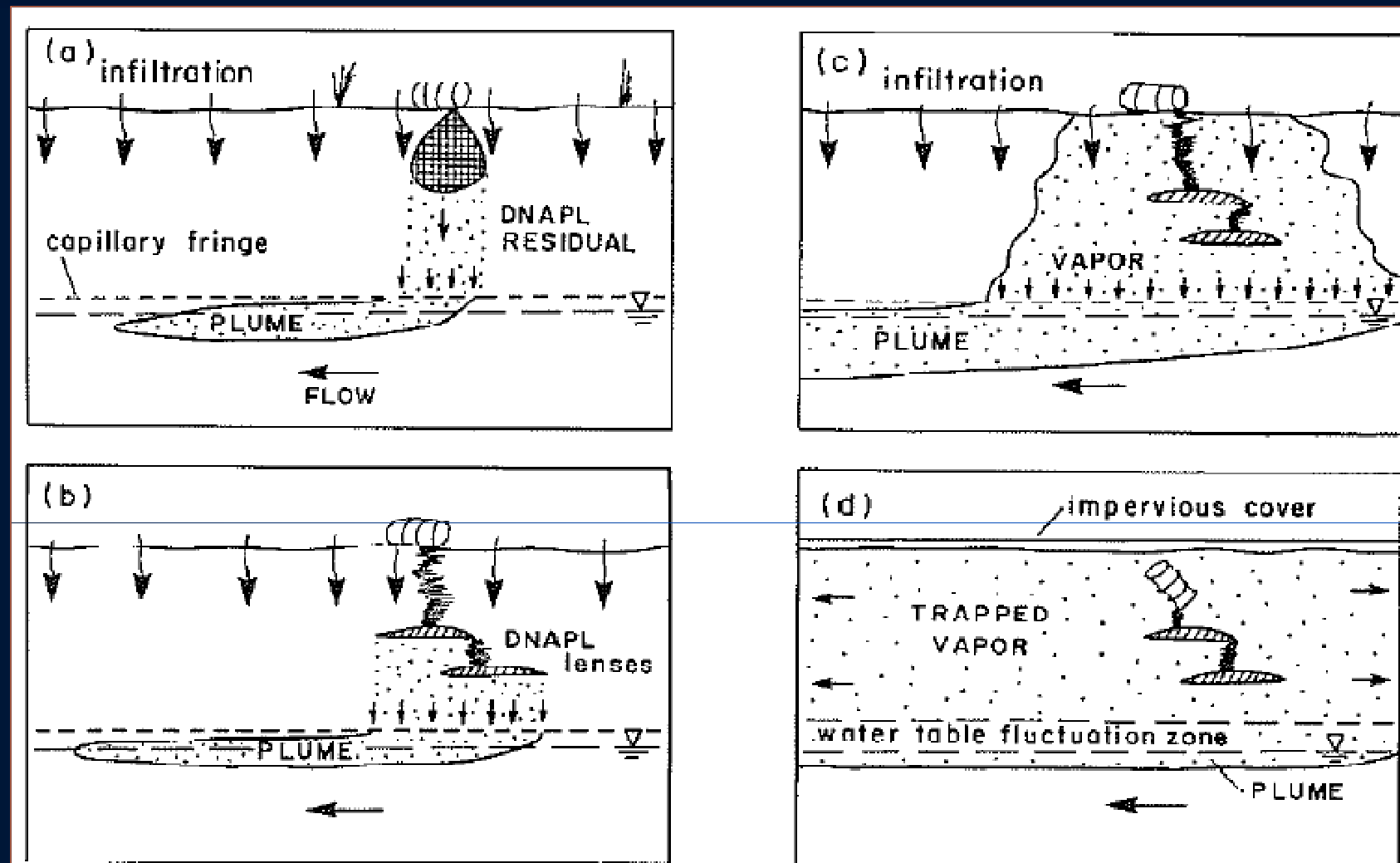


Figure 2.4 Conceptual scenarios for a DNAPL in the vadose zone in granular geologic deposits: a) homogeneous case - no vapor plume; b) heterogeneous case - no vapor plume; c) heterogeneous case - vapor plume; and d) effect of impervious ground cover over vapor-releasing DNAPL source.

Source : Pankow & Cherry, 1996

Migration des DNAPL en nappe

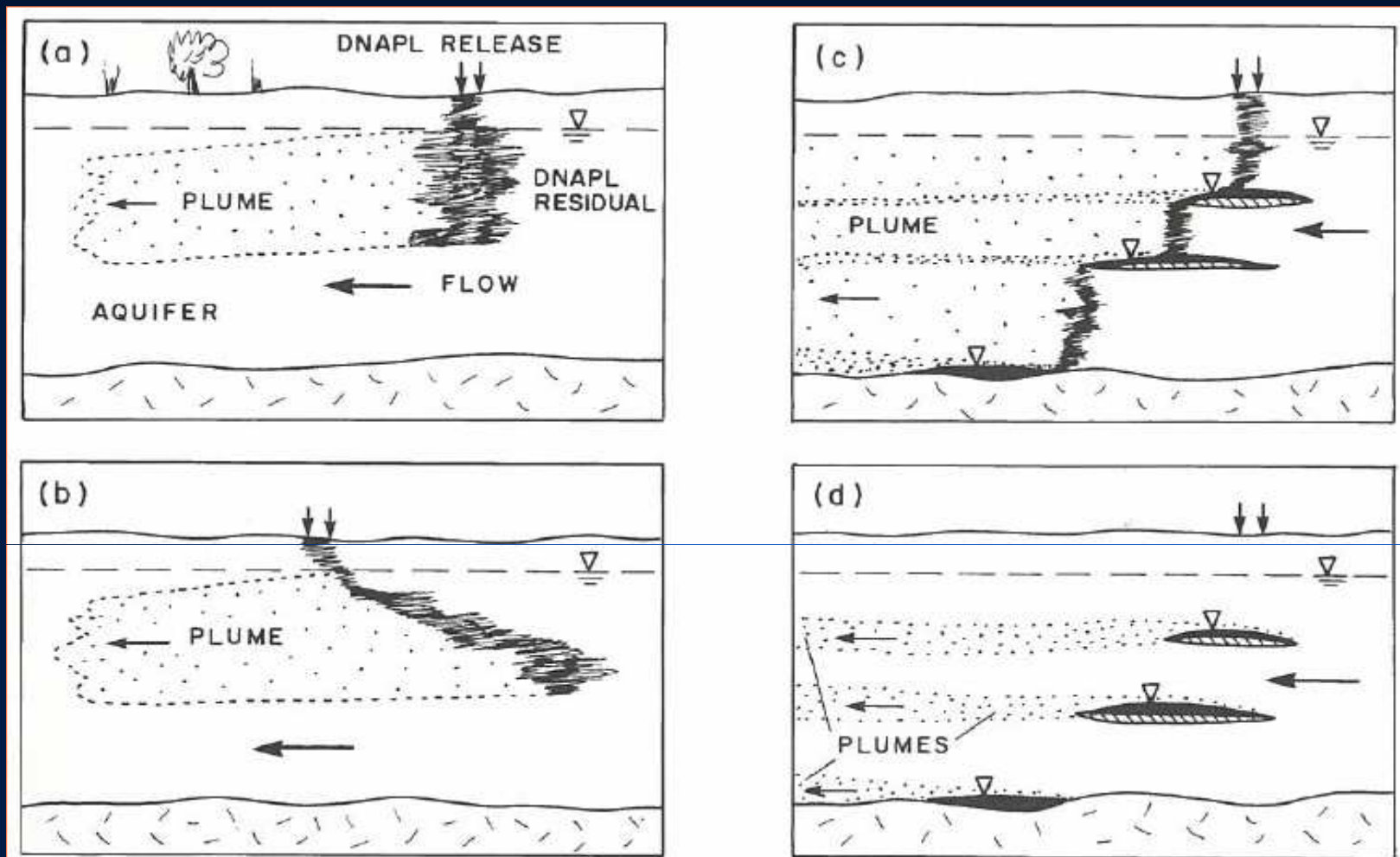
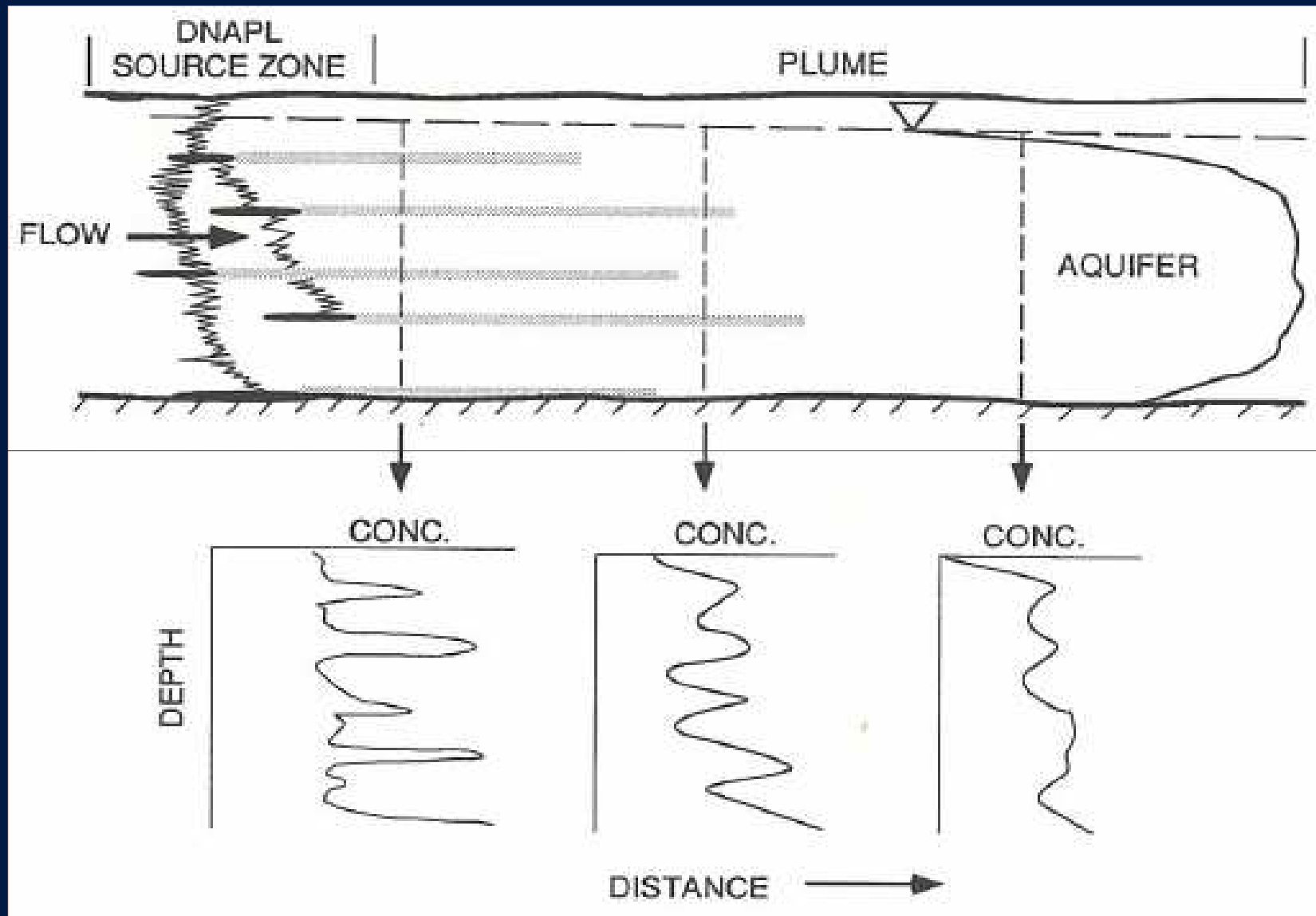


Figure 2.5 Conceptual scenarios for a DNAPL in the groundwater zone in granular aquifers: a) partial penetration; b) partial penetration with offset; c) full penetration with offset; and d) same as part c, but at a later stage after DNAPL residual has disappeared due to dissolution in flowing groundwater.

Source : Pankow & Cherry, 1996

Migration des DNAPL



Source : Pankow & Cherry, 1996

Plan

- Typologie de polluants et migration des NAPL dans le milieu souterrain
- Propriétés bio-physico-chimiques et bases de données
- Comportements dans les aquifères

Propriétés bio-physico-chimiques

- Masse molaire (M [g/mol])
- Viscosité dynamique (μ [Pa.s ou cP])
- Densité à l'état liquide (ρ_l [-])
- Densité à l'état gazeux (ρ_g [-])
- Tension interfaciale (σ [N/m])
- Solubilité dans l'eau (échange NAPL/eau) (S [mg/L])
- Pression de vapeur (échange NAPL/gaz) (P_v [kPa])
- Constante de Henry (échange eau/gaz) (H [kPa.m³/mol])
- Coefficient de partage octanol / eau (Log K_{ow} [-])
- Coefficient de partage carbone organique / eau (K_{oc} [l/kg])
- Coefficient de diffusion dans l'eau (D_w [cm²/s])
- Coefficient de diffusion dans l'air (D_g [cm²/s])
- *Constante de dégradation* (λ [j⁻¹])

Principales bases de données bio-physico-chimiques

- Sur le web

- TOXNET/HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- INCHEM : <http://www.inchem.org/pages/ehc.html>
- INERIS : <http://chimie.ineris.fr/fr/index.php>
- RAIS : http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf
- Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS : http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=3

- Format papier

- Lide D.R. (2001) - CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82nd Edition, 2001-2002. CRC Press LLC
- Yaws C.L. (1999) - Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill (ed), New York.

Propriétés physico-chimiques des organo-chlorés

Squelette hydrocarbure	Nom	Synonyme - Nom usuel	Abréviations	Numéro CAS	Formule	Masse molaire [g/mol]	Viscosité dynamique à 20°C [cp]	Température d'ébullition [°C]	Densité à l'état liquide à 25°C	Densité à l'état gazeux	
Ethène E	Tétrachloroéthène	Perchloroéthylène	PCE	127-18-4	C2Cl4	165.833	0.839 (25°C)	121.3	1.613	5.7	
	Trichloroéthène		TCE	79-01-6	C2HCl3	131.388	0.55 (25°C)	87	1.458	4.53	
	1,1-dichloroéthène	Chlorure de vinylidène	11-DCE	75-35-4	C2H2Cl2	96.943	0.33	31.6	1.117	3.25	
	Cis-1,2-dichloroéthène		c-DCE	156-59-2	C2H2Cl2	96.943	0.48	60.5	1.265	3.54	
	Trans-1,2-dichloroéthène		t-DCE	156-60-5	C2H2Cl2	96.943	0.41	47.7	1.244	3.67	
	Monochloroéthène	Chlorure de vinyle	CV	75-01-4	C2H3Cl	62.499	0.28 (-20°C)	-13.4	0.903	2.15	
	Ethène		E	74-85-1	C2H4	28.054	0.01	-103.7	-	0.978	
	Hexachloroéthane		HCA	67-72-1	C2Cl6	236.738		186.9	2.091	8.16	
	Pentachloroéthane		PeCA	76-01-7	C2HCl5	202.293	2.45	159.9	1.675	7	
	1,1,1,2-tétrachloroéthane		1112-PCA	630-20-6	C2H2Cl4	167.849	1.501	130.5	1.535		
Ethane A	1,1,1,2-tétrachloroéthane	Tétrachlorure d'acétylène	1122-PCA	79-34-5	C2H2Cl4	167.849	1.77	145.1	1.587	5.79	
	1,1,1-trichloroéthane		111-TCA	71-55-6	C2H3Cl3	133.404	0.858	74.1	1.33	4.63	
	1,1,2-trichloroéthane		112-TCA	79-00-5	C2H3Cl3	133.404	1.69	113.9	1.435	4.21	
	1,1-dichloroéthane		11-DCA	75-34-3	C2H4Cl2	98.959	0.38	57.3	1.168	3.92	
	1,2-dichloroéthane		12-DCA	107-06-2	C2H4Cl2	98.959	0.84	83.4	1.246	3.42	
	Chloroéthane		CA	75-00-3	C2H5Cl	64.514	0.279	12.3	0.89	2.22	
	Ethane		A	74-84-0	C2H6	30.07	0.006 (-78.5 °C)	-88.6	0.315	1.04	
	Méthane M	Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CT	56-23-5	CCl4	153.822	0.97	76.6	1.583	5.32
		Trichlorométhane	Chloroforme	CF	67-66-3	CHCl3	119.377	0.563	61.2	1.48	4.12
Dichlorométhane		Chlorure de méthylène	DCM	75-09-2	CH2Cl2	84.932	0.43	39.8	1.318	2.93	
Chlorométhane		Chlorure de méthyle	CM	74-87-3	CH3Cl	50.488	0.183	-24.2	0.913	2.47	
Méthane			M	74-82-8	CH4	16.043	0.011	-161.5	-	0.554	
	Dioxyde de carbone			124-38-9	CO2	44.01	0.07	-78.5	0.713	1.522	

Source : guide ADEME/MACAOH

Propriétés physico-chimiques des organo-chlorés

Squelette hydrocarbure	Nom	Solubilité à 25 °C [mg/l]	Pression de vapeur à 25°C [kPa]	Pression de vapeur à 10°C [kPa]	Constante de Henry à 25°C [kPa.m3/mol]	Coefficient de partage octanol/eau (Log(Kow))	Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/s)	Coefficient de diffusion dans l'eau (cm²/s)
Ethène E	Tétrachloroéthène	150	2.47	1.05	2.73	3.4	7.20E-02	8.20E-06
	Trichloroéthène	1100	9.83	4.66	1.17	2.42	7.90E-02	9.10E-06
	1,1-dichloroéthène	3345	80	44.18	2.31	2.13	9.00E-02	1.04E-05
	Cis-1,2-dichloroéthène	3500	27.1	13.4	0.75	1.86	7.36E-02	1.13E-05
	Trans-1,2-dichloroéthène	6300	44.4	22.9	0.68	2.09	7.07E-02	1.19E-05
	Monochloroéthène	2697	397.3	246.48	2.27	1.62	1.06E-01	1.23E-06
	Ethène	131	6951.2	5104	21.00	1.13		
	Hexachloroéthane	8	0.087	0.031	2.56	3.91	2.50E-03	6.80E-06
	Pentachloroéthane	500	0.489	0.178	0.20	3.22		
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	1100	1.608	0.65	0.24	2.93	4.23E-02	9.14E-06
Ethane A	1,1,2,2-tétrachloroéthane	2900	0.62	0.21	0.04	2.39	7.10E-02	7.90E-06
	1,1,1-trichloroéthane	1000	16.5	8.04	2.20	2.49	7.80E-02	8.80E-06
	1,1,2-trichloroéthane	4393	3.09	1.33	0.09	1.89	7.80E-02	8.80E-06
	1,1-dichloroéthane	5032	30.3	15.38	0.59	1.79	7.42E-02	1.05E-05
	1,2-dichloroéthane	8679	10.5	4.9	0.12	1.48	1.04E-01	9.90E-06
	Chloroéthane	9051 (20°C)	159.9	92.39	0.70 (20°)	1.43	2.71E-01	1.15E-05
	Ethane	60.4	4194.8	3021.5	48.82	1.81		
Méthane M	Tétrachlorométhane	786	15.2	7.45	2.97	2.83	7.80E-02	8.80E-06
	Trichlorométhane	7500	26.3	13.07	0.42	1.97	1.04E-01	1.00E-05
	Dichlorométhane	19380	57.7	30.18	0.25	1.25	1.01E-01	1.17E-05
	Chlorométhane	5900	574	361.1	0.84	0.91	1.26E-01	6.50E-06
	Méthane	24.4	60647.1	43851.6	64.48	1.09		1.49E-05
	Dioxyde de carbone	1950	6450.2	4518.1	2.21	-1.33		1.91E-05

Source : guide ADEME/MACAOH

Variations des propriétés en fonction de T°C

Compound	MW	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
dichloromethane	84.9 p°	173	218	272	337	415	507
	H	0.000844	0.00108	0.00136	0.0017	0.00212	0.00262
	S	22898.	22549.	22342.	22145.	21868.	21617.
chloroform	119.4 p°	76.3	98.0	124	156	194	240
	H	0.00117	0.00157	0.00209	0.00274	0.00358	0.00462
	S	10245.	9806.6	9321.1	8944.7	8513.5	8161.3
bromodichloromethane	163.8 p°	23.8	30.9	39.8	50.8	64.2	80.7
	H	0.000586	0.000817	0.00112	0.00153	0.00206	0.00275
	S	8753.5	8151.5	7658.9	7156.0	6716.9	6324.7
dibromochloromethane	208.3 p°	5.72	7.62	10.0	13.1	17.0	21.8
	H	0.000284	0.00041	0.000585	0.000824	0.00115	0.00159
	S	5520.2	5093.9	4685.1	4357.3	4051.6	3757.8
bromoform	282.8 p°	1.93	2.63	3.53	4.71	6.21	8.12
	H	0.000171	0.00023	0.000307	0.000405	0.000530	0.000687
	S	4199.8	4254.9	4278.6	4327.4	4359.9	4398.1
trichlorofluoromethane	137.4 p°	371	454	551	664	796	948
	H	0.0467	0.0553	0.0651	0.0762	0.0888	0.103
	S	1436.3	1484.2	1530.2	1575.4	1620.6	1663.9
carbon tetrachloride	153.8 p°	41.5	53.6	68.6	87.0	109	136
	H	0.0103	0.0136	0.0178	0.0232	0.0298	0.0381
	S	815.37	797.57	779.91	758.88	740.21	722.36
1,1-dichloroethane	99 p°	89.6	115	143	179	221	272
	H	0.00201	0.00261	0.00336	0.00429	0.00543	0.00683
	S	5806.8	5739.6	5543.9	5435.2	5301.7	5187.6

Source : Pankow & Cherry, 1996

Valeurs de vitesses maximales de dégradation pour le TCE

TCE	V _{max} (mg/L/d)	Q/P/W	0-25 mg/L dans le microcosme aérobie Bactéries : <i>Methylobacterium album</i> ATCC (méthanotrophe exprimant le MMO particulaire, plus lente que le MMO soluble) Accepteurs : O ₂ Donneurs : Méthane et TCE Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en TCE (0 - 15,8 mg/L)	77,35	Han et al. (1999)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	Q/M/S	Bactéries : Méthanotrophes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O ₂ Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels inorganiques + méthane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	515	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	Q/M/S	Bactéries : Propane-oxydantes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O ₂ Donneurs : Propane Substrat de croissance : Sels inorganiques + propane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	900	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	Q/M/S	Bactéries : Toluène-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O ₂ Donneurs : Toluène Substrat de croissance : Sels inorganiques + toluène Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	340	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	Q/M/S	Bactéries : Phénol-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O ₂ Donneurs : Phénol Substrat de croissance : Sels inorganiques + phénol Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	420	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments organiques (foc = 25%) non pollués des Everglades Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	0,047	Borio-Lago et al. (1987)
TCE	V _{max} (mg/L/d)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Aquifère sableux pollué par du TCE (foc = 2%) Température : 25°C	0,028	Borio-Lago et al. (1987)

Source : Nex, 2004

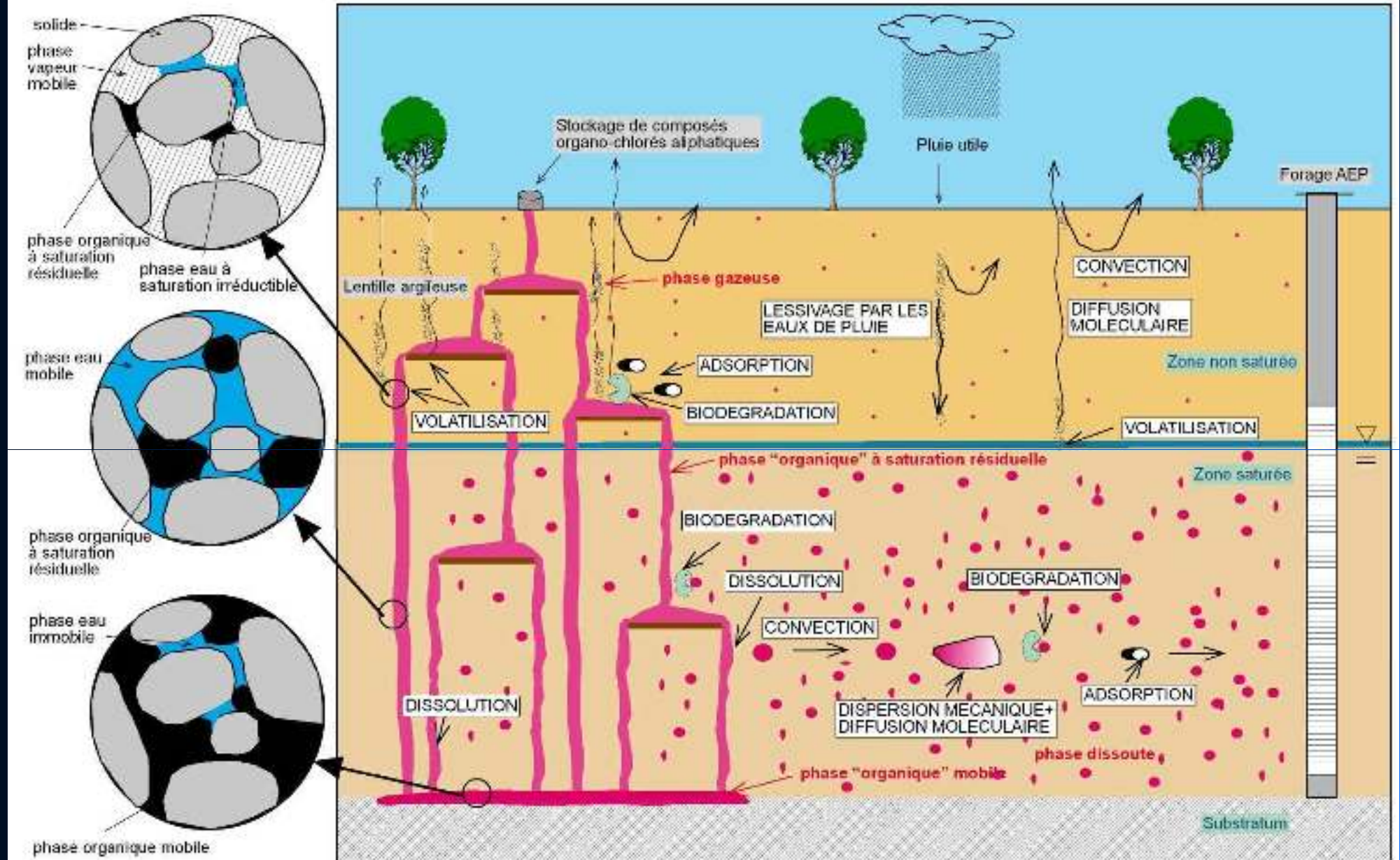
Conclusions

- **Les propriétés bio-physico-chimiques déterminent très largement le devenir des polluants dans les aquifères**
 - Conséquences pratiques multiples : schématisation, techniques de diagnostic, cahier des charges pour les analyses, ...
 - Possibilité d'effectuer des calculs (concentrations d'équilibre, ...)

Plan

- Typologie de polluants et migration des NAPL dans le milieu souterrain
- Propriétés bio-physico-chimiques et bases de données
- Comportements dans les aquifères

Migration dans le milieu souterrain des composés organo-chlorés aliphatiques



Source : MACAOH

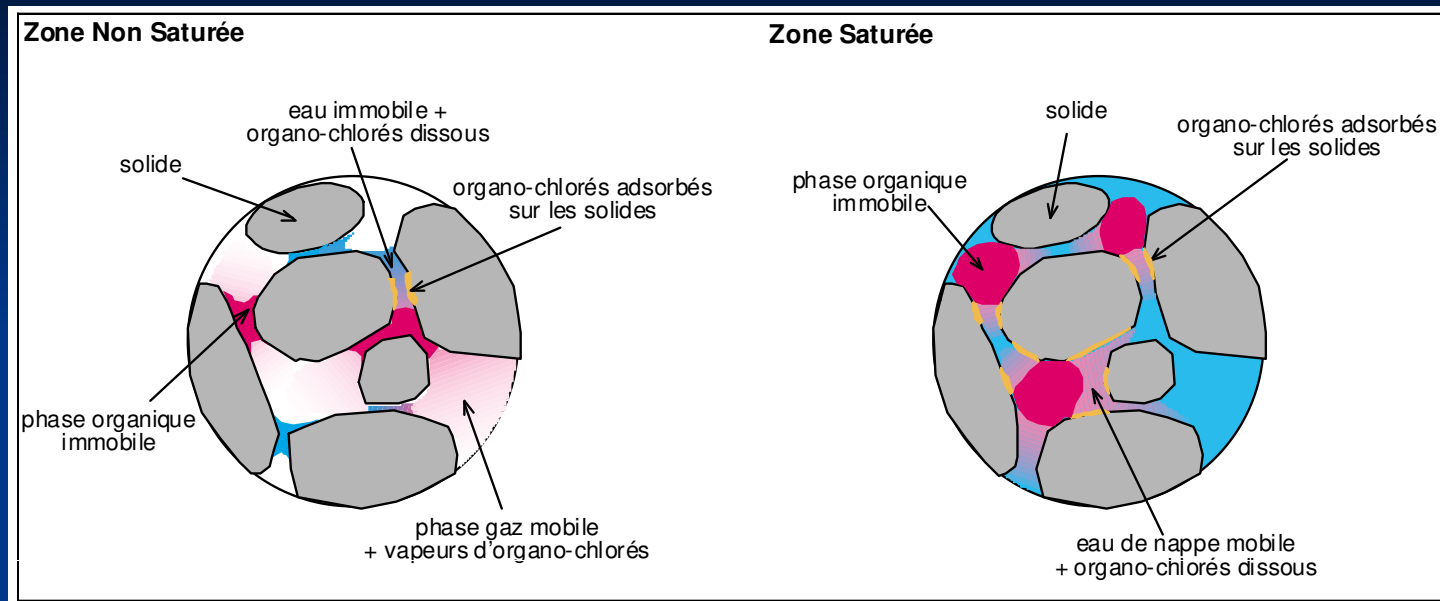
Etats physiques des polluants organiques

4 états physiques :

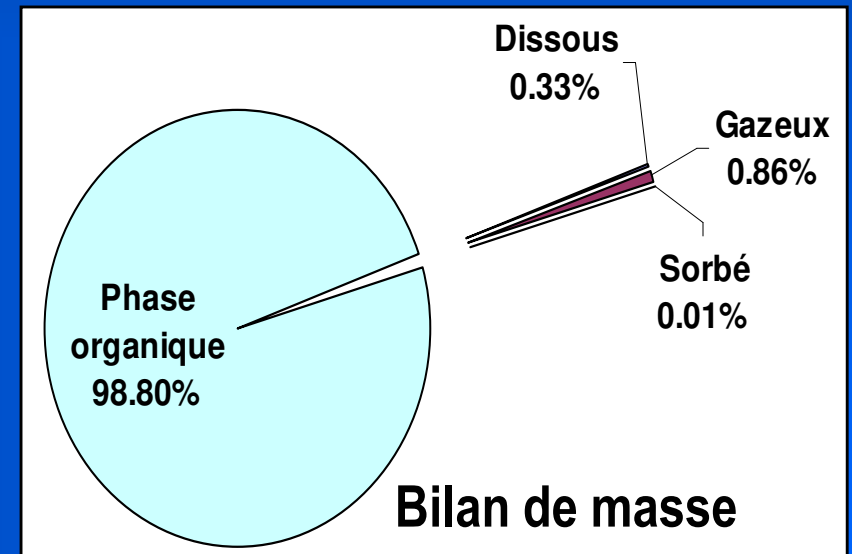
- phase organique
- phase dissoute
- phase gazeuse
- phase sorbée

Répartition dépend

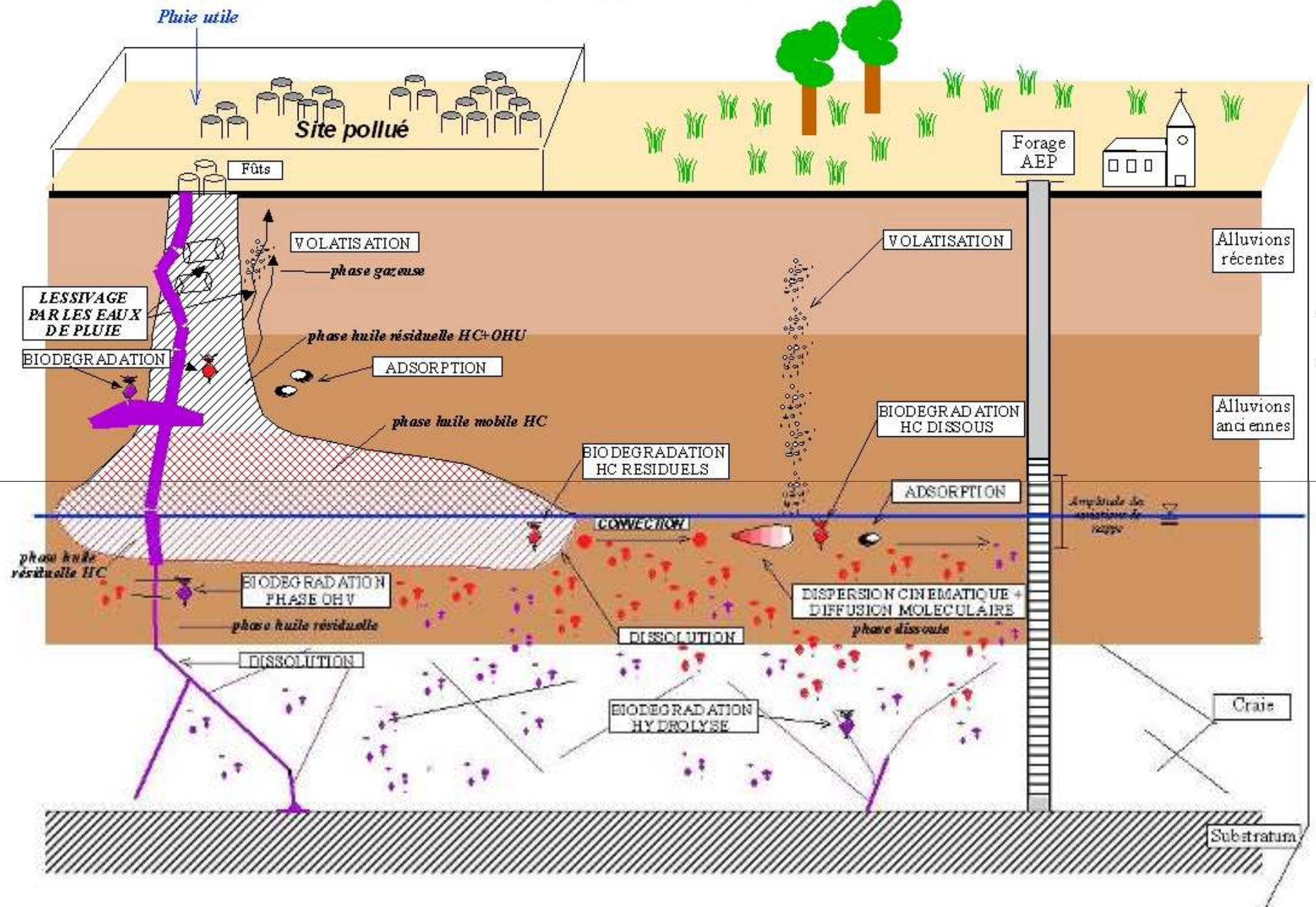
- Des propriétés des polluants
- Des propriétés de la matrice



Sable moyen (porosité 40%)	Système	Saturation résiduelle %	Concentrations TCE PCE mg/kg MS	
TCE/PCE	ZNS	4	10 000	5 400
TCE/PCE	F.Cap.	9	21 500	12 000
TCE/PCE	ZS	11	26 000	14 500
TCE	ZNS	3.5	13 000	-
TCE	F.Cap.	5	18 000	-



MECANISMES EN JEU



Mécanismes de transfert

- Advection / convection : K , Darcy
- Dispersion + Diffusion : dispersivité, coef. diffusion
- Adsorption : coeff. de partage sol/eau K_d
- Volatilisation : depuis l'eau ou depuis la phase
- Dissolution : de la phase organique
- Biodégradation ou dégradation chimique
- Autres mécanismes (radionucléides, métaux)