

PROJET DECHLORED

RAPPORT FINAL

7 janvier 2016

Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par le BRGM, BREZILLON et SILEX International

Contrat n°

Coordination technique : Yves Duclos – Service Friches Urbaines et Sites Pollués – Direction
Villes et Territoires Durables – ADEME (Angers)



RAPPORT FINAL

REMERCIEMENTS

L'équipe du projet DECHLORED tient à remercier l'ADEME pour la sélection du projet DECHLORED comme projet de recherche ECO-INDUSTRIES 2011 et l'attribution des subventions nécessaires à la réalisation de ce projet.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Any representation or reproduction of the contents herein, in whole or in part, without the consent of the author(s) or their assignees or successors, is illicit under the French Intellectual Property Code (article L 122-4) and constitutes an infringement of copyright subject to penal sanctions. Authorised copying (article 122-5) is restricted to copies or reproductions for private use by the copier alone, excluding collective or group use, and to short citations and analyses integrated into works of a critical, pedagogical or informational nature, subject to compliance with the stipulations of articles L 122-10 – L 122-12 incl. of the Intellectual Property Code as regards reproduction by reprographic means.

RESUMÉ

Le projet DECHLORED vise à développer définitivement un procédé de traitement par Réduction Chimique *In Situ* (RCIS) des solvants chlorés.

Finalité du projet

Actuellement, les procédés de traitements *in situ* des solvants chlorés les plus avancés sont l'oxydation chimique et la biodégradation aérobie ou anaérobie. Ces techniques ne sont que partiellement adaptées au traitement des sols insaturés et des nappes d'eaux souterraines. En effet, les durées de traitement sont généralement longues et difficilement prévisibles et l'atteinte des objectifs de dépollution est délicate à prouver. De plus, ces techniques se heurtent à des problèmes d'homogénéité de qualité du traitement dans l'espace à cause des cheminements préférentiels et de l'anisotropie du milieu. D'autres problèmes sont causés par le manque de micro-organismes adaptés dans les sols et la présence de co-polluants inhibiteurs de l'activité microbiologique. De plus, l'oxydation chimique *in situ* détruit la matière organique ce qui favorise le relargage des COHV résiduels et des métaux/métalloïdes.

Ainsi, malgré des avantages indéniables, ces techniques de dépollution *in situ* ne sont que peu utilisées.

Pour pallier à ces inconvénients, de nouvelles techniques basées sur la réduction chimique *in situ* ont fait l'objet de développements ces dernières années. Différents réducteurs apparaissent efficaces comme le fer zéro-valent et les oxydes et hydroxydes de fer(II) présents sur sa surface. Ce sont de puissants réducteurs qui facilitent les transferts d'électrons mais dont l'inconvénient est la formation de couches de Fe(III) inactives par oxydation du Fe(II) qui diminue considérablement l'efficacité de la réaction. La dithionite de sodium ($S_2O_4^{2-}$; $2Na^{2+}$) présente des caractéristiques proches du fer zéro valent à un pH supérieur ou égal à 7. En effet, la dithionite est un puissant réducteur ($E_0 = -1,12$ V/ENH) et, d'après la littérature, l'utilisation de $S_2O_4^{2-}$ augmente les concentrations en Fe(II) dans les sols ainsi que leur capacité à réduire les solvants chlorés.

Ainsi, le but du projet DECHLORED est le développement d'un procédé industriel à base de $S_2O_4^{2-}$ et Fe^0 ou de minéraux à base de Fe(II) pour la déchloration réductive des sols insaturés et d'aquifères contaminés par des solvants chlorés.

Ce projet apparaît d'autant plus intéressant que :

- Les développements des méthodologies à base de $S_2O_4^{2-}$ ne dépassent pas le stade du laboratoire et ne font l'objet d'aucun brevet d'exploitation
- Le sulfate (SO_4^{2-}) issu du traitement à base de dithionite peut servir de traceur puisqu'il peut être facilement analysé.
- L'utilisation de Fe^0 ou de minéraux à base de Fe(II) permet d'augmenter le rendement de la réaction et, l'utilisation de $S_2O_4^{2-}$ permet de maintenir le fer sous sa forme Fe(II) et donc d'empêcher la formation de couches de Fe(III) inactives

Tout semble montrer que cette filière n'a pas émergé en raison de l'absence de structuration et surtout de vrai projet de démonstration.

C'est pourquoi, le projet DECHLORED qui s'inscrit dans le cadre de l'Appel à projets ECO-INDUSTRIES a pour vocation de développer sur pilote de laboratoire un procédé opérationnel de déchloration réductive des solvants chlorés par traitement à base de dithionite et de l'expérimenter *in situ* en démonstration sur un site pollué. Il s'appuiera sur une coopération étroite entre un organisme de recherche en géosciences (BRGM), une société de dépollution (BREZILLON), une société de production-commercialisation d'agents réducteurs (SILOX) et une société de design-construction de systèmes d'injection (SILEX INTERNATIONAL).

Objectifs du projet

Les objectifs généraux du projet DECHLORED sont :

- Traiter *in situ* efficacement, sans déstructurations ni effets rebonds, rapidement et avec un suivi adapté, les aquifères pollués par les solvants chlorés

- Améliorer la prédiction de la durée nécessaire à atteindre les objectifs de réhabilitation grâce à la mise en place d'une méthodologie validée de mesures appropriées.

Les objectifs particuliers du projet DECHLORED sont :

- Etablir le bilan économique du procédé proposé en vue d'une appréciation de sa faisabilité compte tenu des contraintes du marché, des solutions concurrentes,
- Effectuer une évaluation environnementale globale du procédé proposé, à l'aide d'une approche de type « Analyse de Cycle de Vie », afin de replacer ce procédé dans un contexte plus large de gestion des ressources et des sols pollués,
- Déterminer des critères permettant de restituer le procédé proposé dans un contexte de Plan de Gestion de sites et sols pollués.

RESUME

The project names DECHLORED aims to develop definitely a treatment method of chlorinated solvents by Chemical Reduction In Situ (RCIS).

Purpose of this project

Currently, the most advanced in situ treatment processes of chlorinated solvents are oxidation and aerobic or anaerobic biodegradation. These techniques are only partially suitable for the treatment of unsaturated soils and groundwater aquifers. Indeed, treatment times are usually long and difficult to predict and the achievement of treatment objective are difficult to prove. In addition, these techniques have to face homogeneity problems of quality treatment in space because of preferential pathways and environment anisotropy. Other problems are caused by the lack of adapted microorganisms in the soil and the presence of co-pollutants inhibiting microbial activity. In addition to this, in situ chemical oxidation destroys the organic matter. This fact promotes the release of residual COHV and metals / metalloids.

Although advantages they procure, these in situ remediation techniques are not widely used.

To overcome these drawbacks, new techniques based on in situ chemical reduction have been developed since recent years. Different reducing agents appear such as zero-valent iron, and oxides and hydroxides of iron (II) present on its surface. They are powerful reducing agents, they facilitate electron transfer but the drawback is the formation of inactivated layers of Fe (III) by oxidation of Fe (II) which significantly reduces the efficiency of the reaction. Sodium dithionite ($S_2O_4^{2-}$; $2Na^{2+}$) has similar characteristics of zero-valent iron at a pH equal or greater than 7. Dithionite is a powerful reducing agent ($E^0 = -1.12 \text{ V} / \text{ENH}$) and the literature prove that the use of $S_2O_4^{2-}$ increasing concentrations of Fe (II) in soils and their ability to reduce chlorinated solvents.

Thus, the aim of DECHLORED project is the development of an industrial process based on the use of $S_2O_4^{2-}$ and Fe^0 or minerals containing Fe (II) to the reducing dechlorination of unsaturated soils and groundwater contaminated with chlorinated solvents.

This project is interesting especially as:

- The development of methodologies based on the use of $S_2O_4^{2-}$ don't exceed the laboratory stage and are not covered by any patent exploitation;
- Sulphate (SO_4^{2-}) resulting from treatment with dithionite can serve as tracer and can be easily analyzed;
- The use of Fe^0 or minerals containing Fe (II) increases the yield of the reaction and the use of $S_2O_4^{2-}$ keeps iron in Fe (II) and thus, prevents the formation of Fe (III) inactive layers.

Everything seems to show that this process has not emerged because of the lack of structure, and true demonstration project.

That is why the DECHLORED project, ECO-INDUSTRIES project, aims to develop an operational process of reductive dechlorination of chlorinated solvents by treatment with dithionite based on a laboratory pilot and based on its experimentation on an in situ demonstration polluted site. This project will rely on a close cooperation between a research organization in Geosciences (BRGM), a remediation company (BREZILLON), a company of production and marketing of reducing agents (SILOX) and a company of design-build of injection systems (FLINT INTERNATIONAL).

Objectives of the project

The general objectives of this project are:

- To treat efficiently in situ groundwater polluted by chlorinated solvents without destructuring the soil and without rebound effects, quickly and with appropriate monitoring;
- To improve the prediction of the needed time to achieve the rehabilitation objectives thanks to a validated methodology of appropriated measures.

The specific objectives of this project are:

- To establish the economic balance of the method to determine its feasibility taking into account the market and the competing solutions;
- To conduct a global environmental assessment of the process, using a "Life Cycle Analysis" approach, in order to put this process in a broader context of resource and contaminated soil management;
- To determine criteria to put the process into a Management Plan of polluted sites and soils.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	7
1. UN PROJET DEVELOPPE A PARTIR DE LA MISE EN OEUVRE DE DIFFERENTES ECHELLES.....	9
1.1. Essais de réduction en batch du PCE	9
1.2. Essais de réduction du PCE en colonnes	9
1.2.1. Essais sur le sable de Fontainebleau.....	9
1.2.2. Essais sur le sable du site de démonstration	10
2. SELECTION ET CARACTERISATION DU SITE POLLUE ET DE L'EMPLACEMENT DU PILOTE DE DEMONSTRATION	10
2.1. Géologie et hydrogéologie du site de Néry-Saintines	11
2.2. Caractéristiques chimiques	13
2.3. Mécanismes de déchloration en place sur le site	14
2.4. Positionnement du pilote sur le site.....	15
3. DIMENSIONNEMENT DU PILOTE	16
3.1. Forages de reconnaissance – carottage et pose de piézomètres	16
3.2. Examen lithologique	18
3.3. Mesure de perméabilité.....	19
3.4. Principe retenu et calcul des concentrations à injecter	22
3.4.1. Principe du pilote sur site	22
3.4.2. Modélisation 3D des écoulements réalisés avec MARTHE	23
3.4.3. Calcul du débit d'alimentation de la nappe.....	23
3.4.4. Calcul du flux massique de polluant.....	23
3.4.5. Calcul des quantités de réactifs requises.....	24
4. TRAITEMENT ET SUIVI DE LA DECHLORATION REDUCTIVE DES SCT SUR LE SITE DE DEMONSTRATION	25
4.1. Campagne préliminaire	25
4.2. Séquences d'injections dans les trois injecteurs-secteurs	31
4.2.1. Historique des injections dans la ligne 1 ou DCI1 (Dithionite seule).	31
4.2.2. Historique des injections dans la ligne 2 ou DCI2 (nF25S seul).....	31
4.2.3. Historique des injections dans la ligne 3 ou DCI3 (nF25S +dithionite)	32
4.3. Unités d'injection des réactifs.....	32
4.3.1. Injection de nanofer.....	33
4.3.2. Dilution de la dithionite	34
4.3.3. Contrôle des quantités injectées	34
4.4. Suivi des injections.....	34
4.4.1. Suivi par campagne	34
4.4.2. Suivi en continu par des sondes	34
4.5. Résultats obtenus	35
4.5.1. Ligne 1 : dithionite seule	36
4.5.2. Ligne 3 : nanofer et dithionite	43
4.5.3. Ligne 2 : nanofer seul.....	49
4.6. Conclusion sur la réduction sur le site de démonstration	56
5. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE DE SURVEILLANCE DU PROCEDE DE DEPOLLUTION IN SITU DECHLORED (DELIVRABLE 2).....	57
5.1. Constitution d'un réseau des piézomètres de surveillance multiniveaux.....	57
5.2. Constitution d'une méthodologie analytique déployée sur le site.	58
5.2.1. Considérations générales : représentativité physico-chimique des échantillons d'eau	58

5.2.2. Méthodologie analytique déployée sur le site	58
5.2.3. Méthodologie analytique déployée en laboratoire pour le dosage des espèces conservatives.....	63
5.3. Constitution d'une base de données physicochimiques avant le traitement	64
5.4. Constitution d'une base de données physicochimiques pendant le traitement	64
5.5. Emergence prochaine d'une méthodologie de suivi in situ du procédé DECHLORED	64

1. UN PROJET DEVELOPPE A PARTIR DE LA MISE EN OEUVRE DE DIFFERENTES ECHELLES

Avant de mener le projet DECHLORED à l'échelle du pilote sur un site de démonstration, des essais en laboratoire ont été menés à deux échelles différentes.

1.1. Essais de réduction en batch du PCE

Les essais en laboratoire ont été réalisés au BRGM à Orléans. Ces essais ont été réalisés en batch en 2012 pour optimiser les méthodes de déchloration réductive totales et rapides en prenant comme molécule modèle, le PCE. Ils ont mis en évidence que la déchloration est plus efficace à des pH proches de la neutralité et qu'elle est identique avec NF25 ou NF25S (NF25S a été choisi pour la poursuite des essais parce que sa meilleure dispersion dans le sol est meilleure). L'utilisation conjointe de dithionite (157 g.L^{-1}) et de NF25S ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) à un pH proche de la neutralité a permis la dégradation quasi-totale du PCE (introduit à une concentration de $1\,284,624 \text{ mg.L}^{-1}$).

Des études réalisées en cellules électrochimiques ont servies à évaluer les mécanismes intervenants au cours de la déchloration des solvants chlorés. Ces expériences ont permis de démontrer que la réduction du PCE était induite par génération de H_2 à l'électrode : réaction indirecte par hydrogène atomique.

La supériorité du couple NF25+DT pour la déchloration réductive du PCE a été prouvée. La réduction directe du PCE étant assurée à la fois par Fe^0 , Fe^{2+} et H_2 issu de l'oxydation du fer. De plus l'oxydation de la DT entraîne une production de H^+ qui favorise l'oxydation de Fe^0 en Fe^{2+} tout en minimisant les produits de passivation du fer sur la surface des nanoparticules de Fe^0 .

De plus, les différents couples redox du fer et du soufre qui fixent temporairement le potentiel des électrodes dans les solutions au cours de la réaction ont été identifiés grâce aux mesures effectuées par potentiométrie sur électrode de platine et de ESC. L'ensemble de ces mesures, abaques de résultats d'expériences, constituent une base de données qui permet d'interpréter le suivi physico-chimique du traitement et d'anticiper toutes éventuelles interférences.

1.2. Essais de réduction du PCE en colonnes

1.2.1. Essais sur le sable de Fontainebleau

Des essais en colonne ont été réalisés avec le sable de Fontainebleau (en raison de son homogénéité granulométrique et de sa pureté) avec de la dithionite (à deux concentrations différentes) ou le mélange dithionite (à deux concentrations différentes) et NF25S, à 12 ou 25°C.

Les taux de réduction obtenus lors de ces manipulations, compris entre 24 et 32 %, s'expliquaient par différents biais lors des prélèvements (volatilisation du PCE, entrée d'oxygène qui oxyde la dithionite, prélèvements réguliers qui induisent des pertes de PCE et donc de Cl^- mesurés...)

Les comparaisons des rendements obtenus entre les différents essais sont compatibles avec ceux attendus :

- Le taux de réduction est supérieur à 12°C
- Il augmente avec la concentration en dithionite
- Il est meilleur avec l'ajout de NF25S

Ces premiers résultats étaient donc prometteurs, mais impliquaient de prendre des précautions supplémentaires pour les manipulations sur les sols du site devant accueillir le pilote.

1.2.2. Essais sur le sable du site de démonstration

Pour simuler au mieux la réalité d'un site pollué à l'aide d'un pilote de laboratoire et pouvoir ultérieurement dimensionner le traitement réel in situ, des expériences en colonnes de percolation ont été réalisées avec comme matrice le sable du Cuisien, prélevé sur le site du pilote.

Après injection de DT ou DT+NF25S et de PCE dans deux colonnes, un suivi géophysique et physico-chimique a été réalisé. Les prélèvements effectués au cours du temps ont permis de suivre la progression du panache de PCE (dissous ou non) et du chlorure produit dans les colonnes. Le chlorure, espèce significative de la dégradation du PCE, a été mesuré et a conduit à un rendement de 76,4% pour la combinaison DT (100 g/L) + NF25S (2,5 mL/L) en 13,83 heures contre 63,2% pour la colonne comprenant la DT (100 g/L) seule. De plus, les résultats obtenus par CI et par CPG suggèrent que l'association DT+NF25S tend à minimiser les intermédiaires réactionnels chlorés.

L'ensemble de ces résultats a permis de dimensionner et de mettre en place le traitement des solvants chlorés par déchloration réductive, à l'aide de dithionite et de nanofer zéro-valent et de constituer une base de connaissances pour interpréter le suivi physico-chimique sur le site de démonstration.

2. SELECTION ET CARACTERISATION DU SITE POLLUE ET DE L'EMPLACEMENT DU PILOTE DE DEMONSTRATION

Le site de Néry-Saintines (60), site à responsable défaillant connu de l'ADEME, a été choisi pour accueillir le pilote du projet DECHLORED. Il s'agit d'un site situé à la base de l'ancienne Carrière de Vaucelle creusée en bordure d'un plateau calcaire qui domine la vallée de l'Automne, affluent de l'Oise. Cette carrière a été exploitée pour la production de calcaire jusqu'à la seconde guerre mondiale puis abandonnée, laissant en place deux fosses. De 1963 à 1973, la carrière de Vaucelles (60), a été utilisée en tant que centre de traitement de déchets industriels. Les déchets étaient en réalité déversés sans précaution particulière et sous différents conditionnements, parfois dépotés directement des camions citernes, dans les fosses creusées au sommet de la carrière. La quantité de déchets résiduelle est estimée à 16.500 m³ dans les sols, 11.000 m³ de terres polluées et 3.000 tonnes dans la nappe.

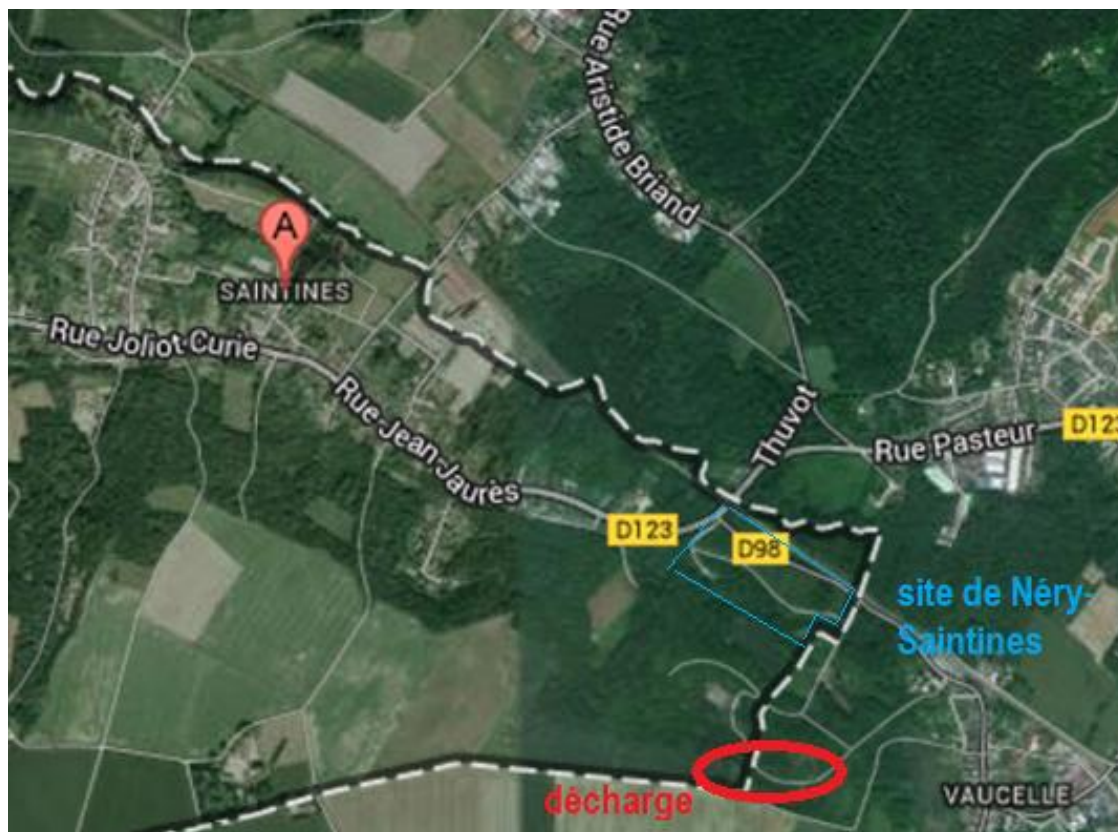


Figure 1 : Localisation du site de Néry Saintines

La zone choisie pour le pilote est située en aval hydraulique de la décharge (« zone source »).

2.1. Géologie et hydrogéologie du site de Néry-Saintines

La carrière de Vaucelles est située sur le bord d'un plateau formant le flanc Sud de la vallée de l'Automne.

Le contexte géologique général est le suivant :

- Calcaires du Lutétien d'environ 20 m d'épaisseur,
- Sables de Cuisse sur 40 à 50 m d'épaisseur (formation aquifère),
- Formations du Sparnacien (Sables et Argiles), d'une épaisseur supérieure à 20 m,
- Sables de Bracheux sur 30 m,
- Craie vers 120 m de profondeur

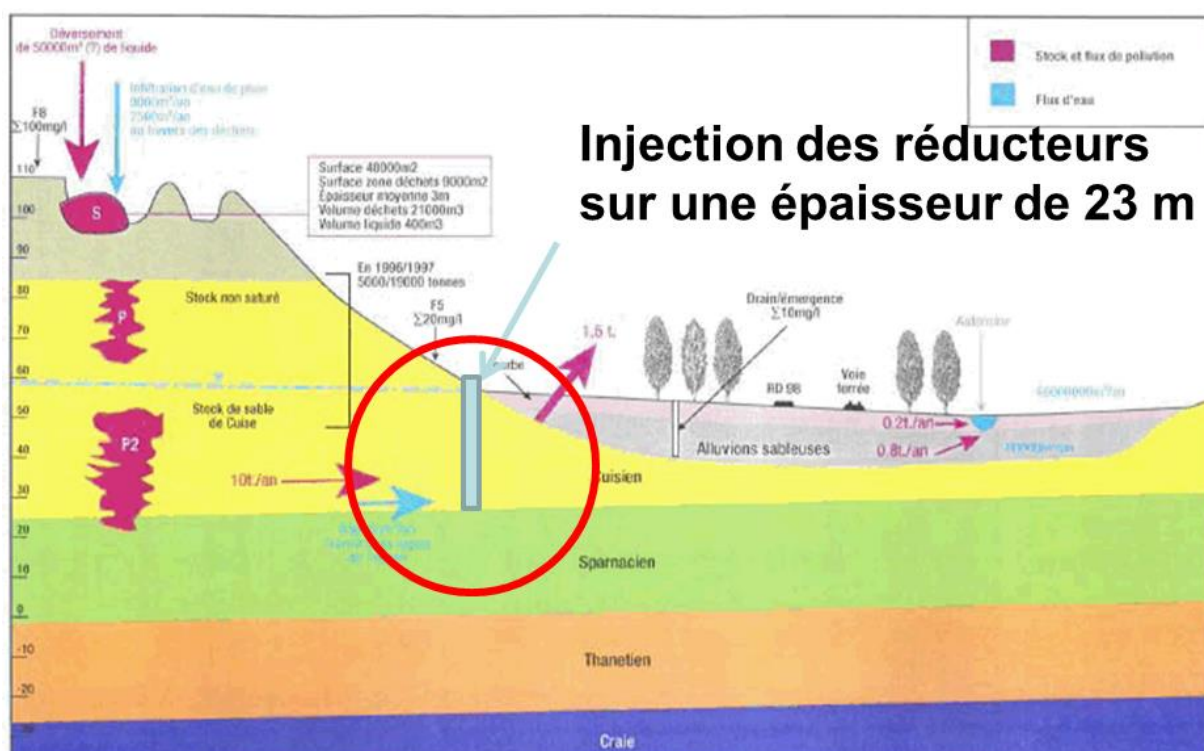


Figure 2 : schéma de la géologie et schéma conceptuel du site de Néry Saintines (60)

Au droit de la zone d'étude, deux principales formations aquifères sont rencontrées :

- La formation aquifère des sables de Cuisien, surmontée, au niveau de la butte, par les calcaires Lutéciens, avec un niveau statique situé à une cinquantaine de mètre environ.

La profondeur de cette formation par rapport au sol diminue progressivement le long du coteau jusqu'à affleurer au niveau de la zone d'émergence située au pied du versant de la vallée. Au-delà, en se rapprochant de l'Automne, la nappe redevient captive, parfois artésienne, sous les alluvions tourbeuses. Cette formation aquifère est considérée comme isolée des formations aquifères sous-jacentes (nappes des sables de Bracheux et de la Craie) par les argiles du Sparnacien, qui constitue le mur de la nappe.

- La formation aquifère correspondant à la nappe alluviale ou nappe d'accompagnement de l'Automne, d'une épaisseur réduite (environ 6 m), contenue dans les alluvions sableuses de l'Automne. Elle est alimentée par la nappe des sables de Cuise

Les nombreuses études réalisées antérieurement ont permis de préciser le fonctionnement hydrogéologique des deux nappes du secteur, via l'implantation d'un réseau densifié de piézomètres de mesures au fil des différentes études, recoupant les deux formations aquifères, comme en atteste l'illustration ci-dessous.

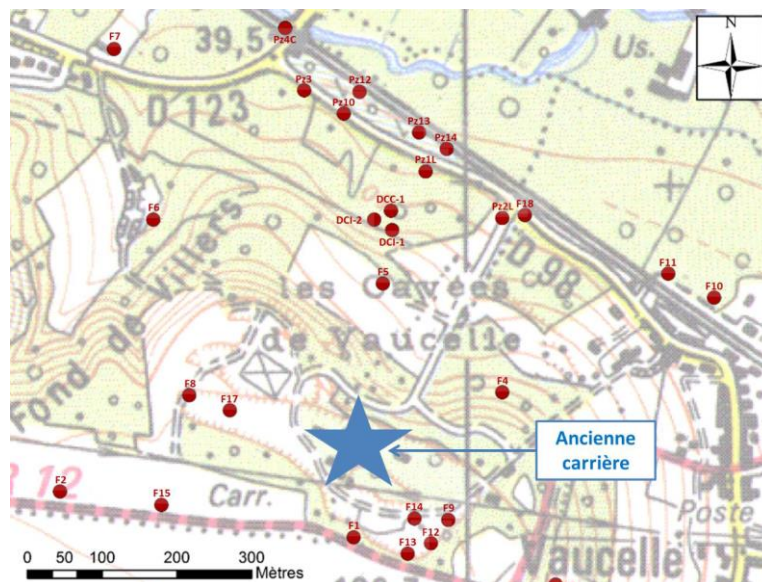


Figure 3 : Implantation des différents ouvrages au niveau de la zone d'étude

Le réseau d'écoulement global de la nappe des sables de Cuise au droit du site est établi à partir des lignes équipotentielles correspondant à l'état piézométrique relevé en juillet 1996. La charge piézométrique est comprise entre 54,5 et 41,5 m. Les variations observées à l'échelle d'un point de mesure au niveau de la zone proche de la carrière (Ouvrage F5), dans la période comprise entre 1996 et 2012 (47 mesures), sont de l'ordre de 1,60 m. D'après la carte, on constate que leur morphologie épouse celle de la surface topographique avec une direction générale des écoulements orientée vers le Nord-Nord-Est, vers les alluvions de la vallée de l'Automne que la nappe alimente, suivant un gradient hydraulique de l'ordre de 2 à 3 %.

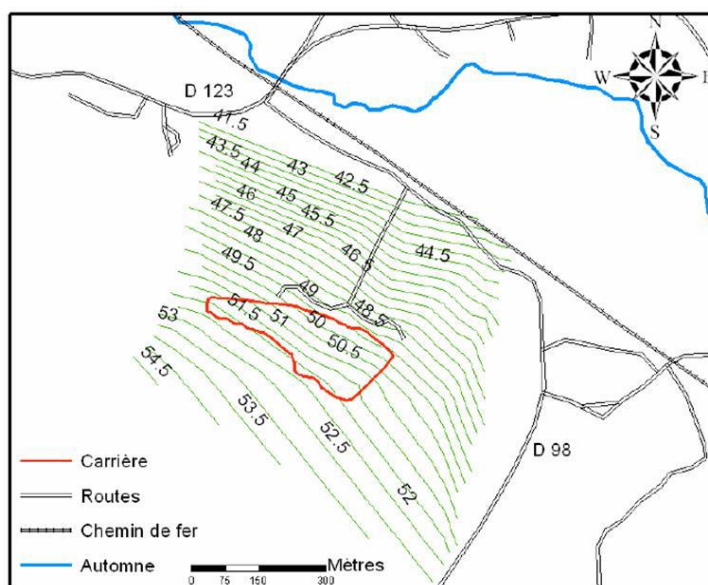


Figure 4 : Carte piézométrique de la nappe des sables de Cuise au 24 Juillet 1996

La nappe des alluvions de l'Automne est drainée par le cours d'eau, avec un écoulement dans l'axe de la vallée parallèle au cours d'eau et un gradient moyen de l'ordre de 3 %. Une esquisse piézométrique moyenne est représentée sur l'illustration ci-dessous.

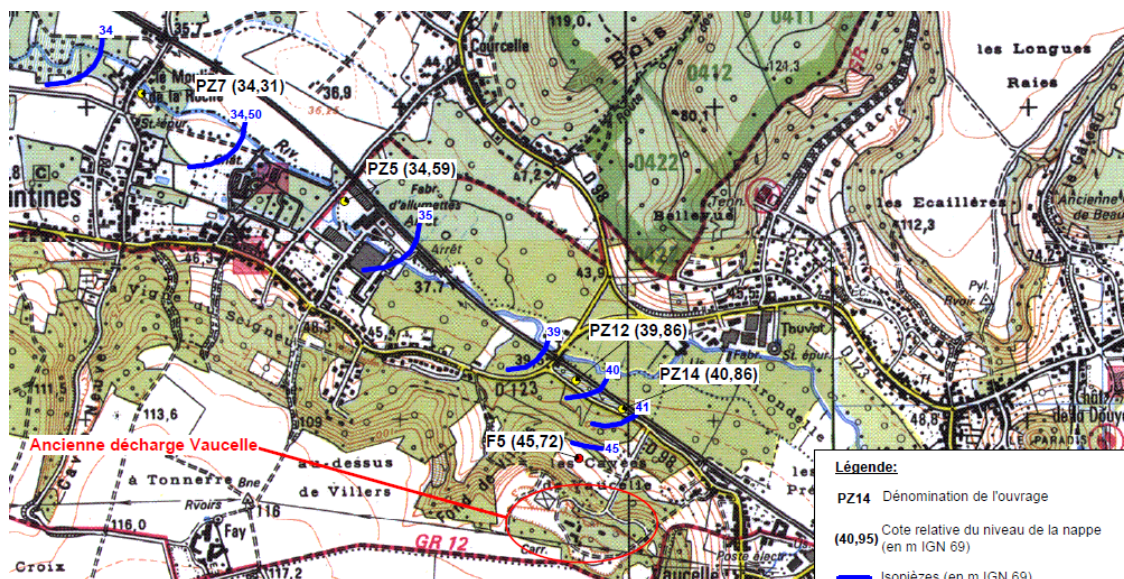


Figure 5 : Carte piézométrique de la nappe superficielle des alluvions issue des relevés effectués en Octobre 2012 (source : Ixsane)

Les études ont permis de confirmer qu'il n'existe pas de niveau d'argile imperméable (argile de Laon) entre les formations calcaires du Lutécien et les sables du Cuisien sous-jacents. Donc les eaux qui s'infiltrent dans la carrière et qui se contaminent au contact des déchets enfouis traversent les calcaires pour rejoindre la nappe des sables de Cuise, aquifère qui nous intéresse pour le pilote.

Les essais de pompage réalisés grâce aux piézomètres installés au niveau et à proximité de la carrière ont mis en évidence une transmissivité moyenne de 2.10^{-4} m²/s pour la nappe des Sables de Cuise (étude BURGEAP). Cette nappe s'écoule vers le Nord avec un gradient de l'ordre de 3%. Elle affleure dans la vallée de l'Automne. Les perméabilités ont été estimées entre $5,3.10^{-6}$ et $1,3.10^{-5}$ m/s par l'Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets.

Le mur des sables de Cuise est constitué par le Sparnacien qui est à priori très sableux en tête, la première couche argileuse n'étant rencontrée qu'à 82 m de profondeur sur une épaisseur de 2 à 3 m. Le pendage de cette couche d'argile est orienté vers le Sud.

2.2. Caractéristiques chimiques

Un rapport INERIS de février 2000 « Etude de l'impact des Composés Organiques Volatils issus des émergences polluées de la vallée de l'Automne, Phase 1 : Localisation et fonctionnement des émergences » fait état des concentrations en polluants présents dans les différents piézomètres présents en aval de la carrière et captant pour certains dans la nappe alluvionnaire et pour le F5 dans la nappe des sables de Cuise. Les concentrations majeures en COHV ont été repérées dans la nappe des sables de Cuise, au niveau du F5 (10 967 µg/l en février 1999 et 54 629 µg/l en juin 1999).

Les teneurs en polluant mises en évidence par les résultats analytiques des différents ouvrages captant dans la nappe des sables de Cuise montrent une grande variabilité tant latérale que verticale sur des distances très courtes. Cependant 3 groupes de résultats ont été définis au cours des études réalisées sur le site :

- Les piézomètres situés à l'extérieur de la carrière en amont hydraulique présentent des eaux non polluées ce qui atteste la faible dispersion cinématique transversale ;

- Les ouvrages situés en partie Est de la carrière et en aval hydraulique de cette zone sont pollués en COHV mais non impactés par les BTEX, méthanol et acétone ;
- Les piézomètres situés en partie Ouest de la carrière et en aval hydraulique de cette zone sont très pollués (impacts en COHV, BTEX, acétone et méthanol)

Le principal impact se situe donc en partie ouest de la carrière ce qui est corroboré par l'étude documentaire et historique réalisée. Le témoin principal de cet impact est le F5, situé en aval de la zone Ouest de la carrière.

Des phénomènes peu courants ont également été mis en évidence :

- Les BTEX ont été retrouvés dans les niveaux les plus profonds de l'aquifère des Sables de Cuise car la pollution est majoritairement due aux COHV qui ont agit comme des solvants des BTEX formant ainsi une seule et même phase plus dense que l'eau.
- Le F17 situé en partie Ouest très proche du F8 très pollué a mis en évidence des teneurs intermédiaires. Ceci a été expliqué soit par le fait que sa partie crépinée soit située en partie basse de la nappe des sables de Cuise dans un niveau plus perméable où l'eau circule mieux soit par le fait qu'il y ait une autre zone source non mis en évidence qui explique les teneurs retrouvées dans le F5.

La théorie la plus probable apportée par BURGEAP à propos de la localisation des stocks de pollution alimentant la nappe des sables de Cuise est qu'un stock de polluant est présent dans la zone non saturée. Ces polluants sont alors peu à peu dissous par les eaux de pluie. Mais BURGEAP explique qu'il existe également un stock présent dans des horizons moins perméables (plus argileux) de l'aquifère des sables de Cuise qui ont été moins lessivés.

Un suivi de la qualité des eaux souterraines et de surface à proximité de l'ancienne décharge est réalisé par IXANE pour le compte de l'ADEME. Les conclusions de ce suivi sont que l'impact est plus important au niveau de la nappe des sables de Cuise qu'au niveau de la nappe superficielle des alluvions.

2.3. Mécanismes de déchloration en place sur le site

Les résultats des analyses des prélèvements des eaux souterraines, effectués depuis 2000 à l'aide de différents piézomètres de surveillance du site ont été regroupés et étudiés dans un rapport « Bio-déchloration réductive des solvants chlorés sur le site de Néry-Saintines entre 2000 et 2012, démontrée par les analyses des eaux des piézomètres de surveillance du site ».

Les analyses portent sur des nombreux polluants, mais seuls les solvants chlorés ont été reportés dans l'objectif d'en évaluer leur évolution spatiotemporelle et d'en déterminer les mécanismes de leur biodégradation, notamment la bio-déchloration réductive.

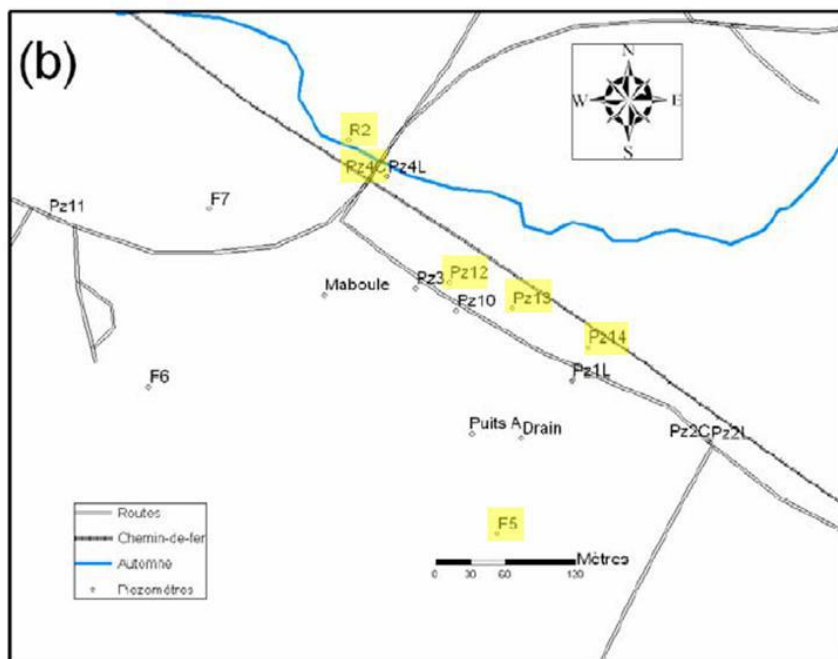


Figure 6 : Localisation des piézomètres, en jaune, les piézomètres où les prélèvements ont été effectués pour les analyses de surveillance entre 2000 et 2012

Le piézomètre F5 est le piézomètre le plus proche de la source de contamination. Les piézomètres PZ14, PZ13, PZ12, PZ4C et R2 se situent au nord du F5 dans le sens d'écoulement de la nappe.

L'analyse des teneurs en ions chlorures (Cl-) dans les différents piézomètres a mis en évidence un phénomène de biodéchloration réductive naturelle des solvants chlorés sur le site de Néry-Saintines.

2.4. Positionnement du pilote sur le site

Les conclusions des différentes études montrent que l'aquifère des sables de Cuise au Nord-Ouest de la carrière concentre la majorité de la pollution en COHV. Le F5 étant le piézomètre le plus proche de la décharge captant dans les Sables de Cuise (et donc le plus concentré), celui-ci a servi de donnée d'entrée au pilote de traitement.

Le pilote qui a été mis en place s'est donc attaché à traiter le panache de pollution provenant du F5. Nous nous sommes placés en aval hydraulique de ce piézomètre, dans une zone plane pour faciliter notre intervention où les Sables de Cuise sont quasiment affleurant pour limiter les profondeurs d'excavation.

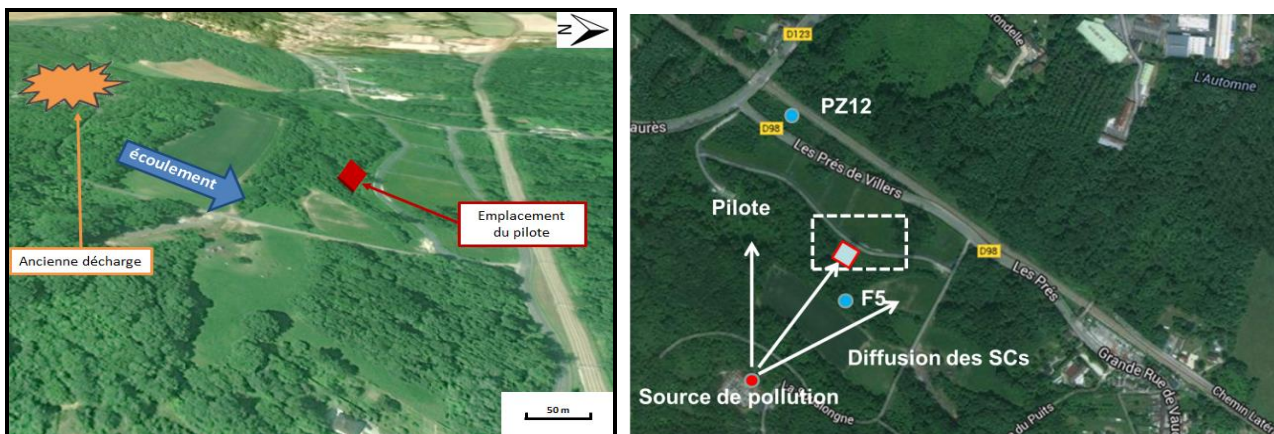


Figure 7 : Implantation de la zone du futur pilote en aval du piézomètre F5

3. DIMENSIONNEMENT DU PILOTE

Les paramètres nécessaires au dimensionnement du pilote sont les suivants :

- 1) La lithologie exacte au droit de la zone pilote ;
- 2) La perméabilité au droit de la zone pilote ;
- 3) Le gradient hydraulique de la nappe ;
- 4) Les concentrations en polluants et en ions dans la nappe ;
- 5) Les ions majeurs présents dans l'eau injectée (eau de la ville).

1) Afin d'obtenir la lithologie, il a été décidé de réaliser du carottage.

2) Pour déterminer la perméabilité, les puits réalisés doivent être équipés en piézomètre afin de pouvoir réaliser des tests de perméabilité. Dans un souci économique, les piézomètres ont été équipés de façon à pouvoir être utilisés lors du pilote comme injecteurs ou contrôles lors de la démonstration sur le pilote.

3) Le gradient hydraulique de la nappe sera calculé grâce aux relevés piézométriques effectués sur 3 piézomètres placés en triangle.

4) Une fois les piézomètres installés, les analyses suivantes seront réalisées :

- T° / pH / redox / conductivité
- Na / Mg / Ca / Li / SO₄²⁻ / Cl⁻ / PO₄³⁻ / HCO₃³⁻ / K
- Analyses chimiques identiques à celles réalisées par Ixsane dans son suivi

3.1. Forages de reconnaissance – carottage et pose de piézomètres

Trois forages ont été nécessaires pour réaliser le dimensionnement du pilote. Ces forages ont été carottés pour connaître la lithologie de la zone devant accueillir le pilote. Ils ont été positionnés en triangle de manière à ce qu'ils servent aux essais de perméabilité et au calcul du gradient hydraulique. De plus, ils ont été équipés et placés de sorte qu'ils puissent être utilisés durant le pilote en tant que puits d'injection ou puits de contrôle.



Figure 8 : carottes issues du site du pilote
(à gauche : entre 12 et 15 m / à droite : entre 18 et 21 m)

La lithologie présente au droit de la zone du pilote a été observée à l'aide des carottes réalisées au niveau des forages de reconnaissance. Ces carottages ont montré un toit des Argiles du Sparnacien à 23,10 m pour le sondage 1 et à 22,60 m pour le sondage 2. Les matériaux remontés sont des sables très fins et

particulièrement odorants entre 10 et 15 m de profondeur où ils ont une couleur marron claire alors qu'ils deviennent grisâtres et moins odorants en profondeur.

Les forages carottés ont été équipés en piézomètres de sorte qu'ils soient utilisables pour le pilote d'injection. Ces forages ont été réalisés par forage rotatif destructif à l'eau pour atteindre un diamètre de 250 mm nécessaire à la mise en place d'un massif drainant convenable étant donné la géologie. Ils ont été équipés en piézomètres diamètre intérieur 4 pouces avec des sections crépinées de 1 m espacées de 3,4 m de tube plein avec bouchon d'orégonite à chaque fois pour bien séparer les zones crépinées (4 sections par piézomètre jusqu'au toit des Argiles du Sparnacien). Ces dispositions nous ont permis de réaliser des injections par horizon.

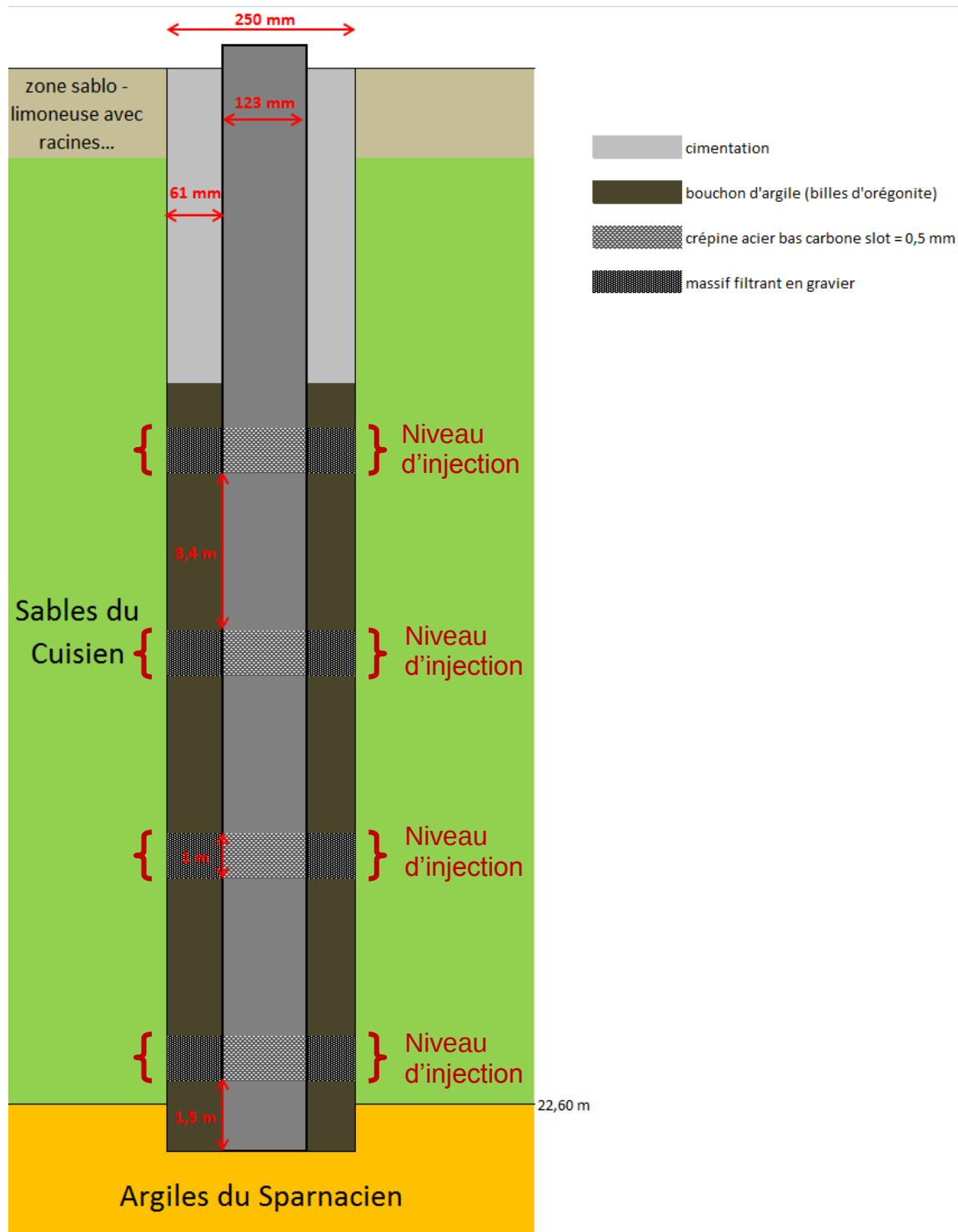


Figure 9 : Schéma de principe d'un piézomètre injecteur du pilote

Etant donné la granulométrie des sables de Cuise, le massif drainant a une taille d'environ 61 mm. De plus, les crépines sont en fil enroulé avec un slot de 0,5 mm pour éviter l'ensablement de l'ouvrage. En outre, les tubes et les crépines sont en acier bas carbone de façon à accentuer la réaction à la manière des nanoparticules de fer.

3.2. Examen lithologique

La géométrie de la nappe est conforme à la configuration pressentie, on note toutefois une variation latérale de faciès importante au niveau de l'épaisseur de la couverture limoneuse, comme en témoigne la planche de corrélation géologique ci-dessous (Illustration 9). L'examen des carottes et cuttings récoltés (exemple en Illustration 8) ont également permis de mettre en évidence la présence d'intercalations sablo-argileuses au sein de la formation des sables de Cuise, qui devraient vraisemblablement être à l'origine d'une anisotropie verticale importante.

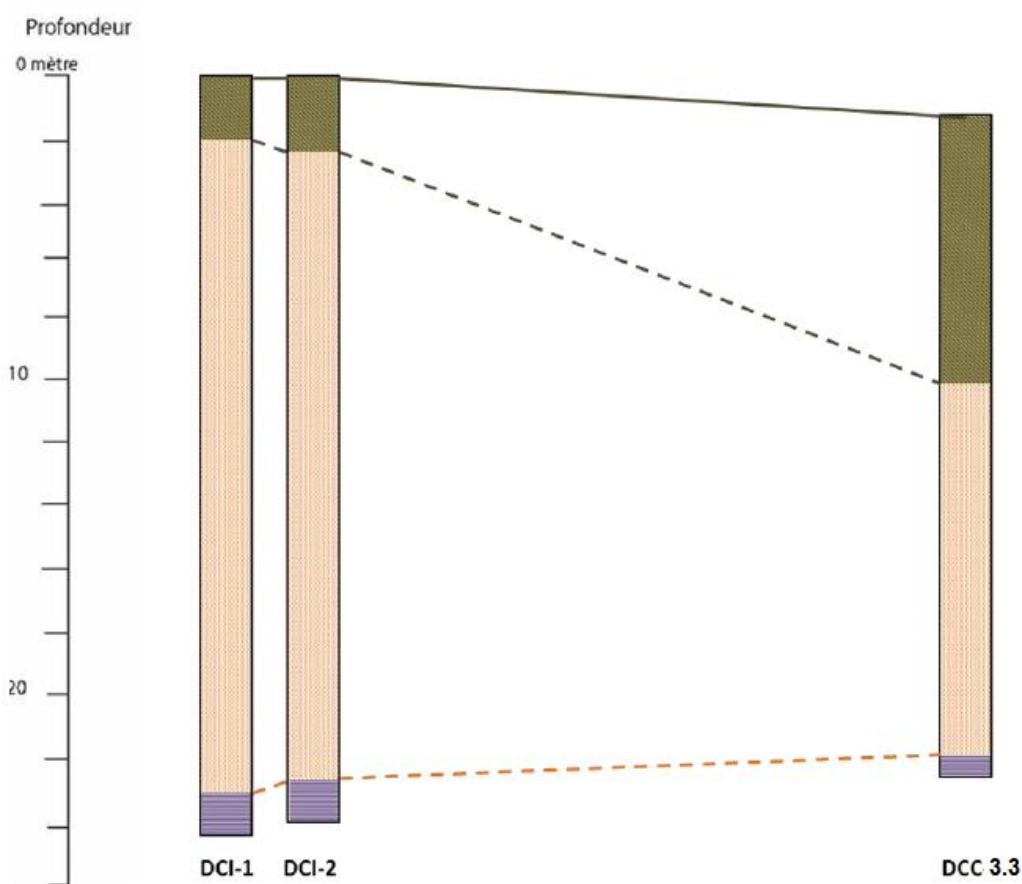


Figure 10 : coupe illustrant la corrélation des données géologiques issues de trois forages carottés dans le pilote

3.3. Mesure de perméabilité

Les trois puits ont été positionnés en triangle selon l'illustration 11 ci-dessous.

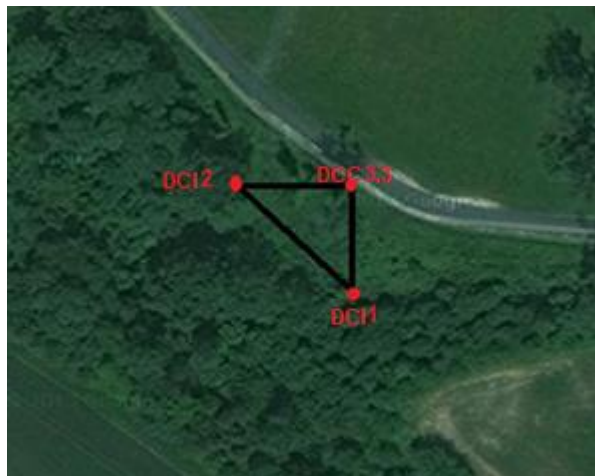
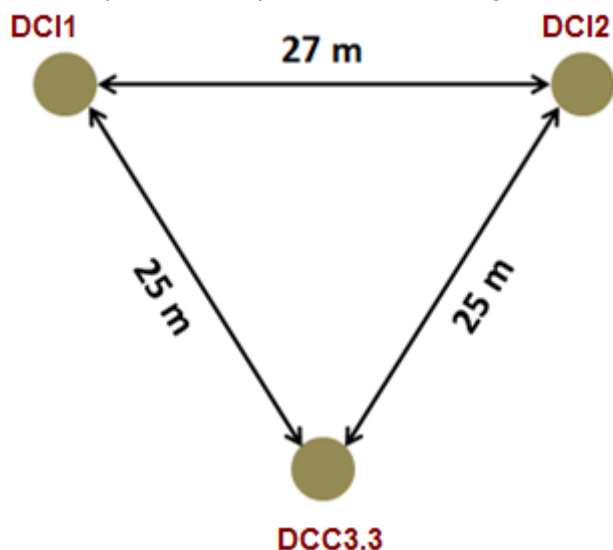


Figure 11 : Schéma d'implantation et localisation des 3 ouvrages exécutés

Un pompage d'essai de courte durée a été effectué sur le forage DCC-3.3. L'essai s'est déroulé à un débit de pompage de $2,24 \text{ m}^3/\text{h}$ maintenu constant pendant toute la durée de l'essai.

Les variations du niveau dynamique ont été suivies en continu (manuellement et automatiquement via une sonde de pression) sur le puits de pompage ainsi que sur les deux piézomètres voisins, DCI-1 et DCI-2, distants respectivement de 25,4 et 25,8 m de l'ouvrage de pompage.

Le rabattement observé sur le puits de pompage s'élève à 6.70 m. La réactivité des piézomètres voisins a été observée avec une diminution de plusieurs centimètres du niveau d'eau.

L'interprétation des essais a été effectuée en ayant recours à la solution analytique de Theis (descente et remontée), dans l'hypothèse d'un aquifère homogène, isotrope et infini. Les figures suivantes (Illustrations 12 et 13) comparent l'évolution des rabattements observés et simulés dans les puits d'observations, au cours de la phase descente et de remontée.

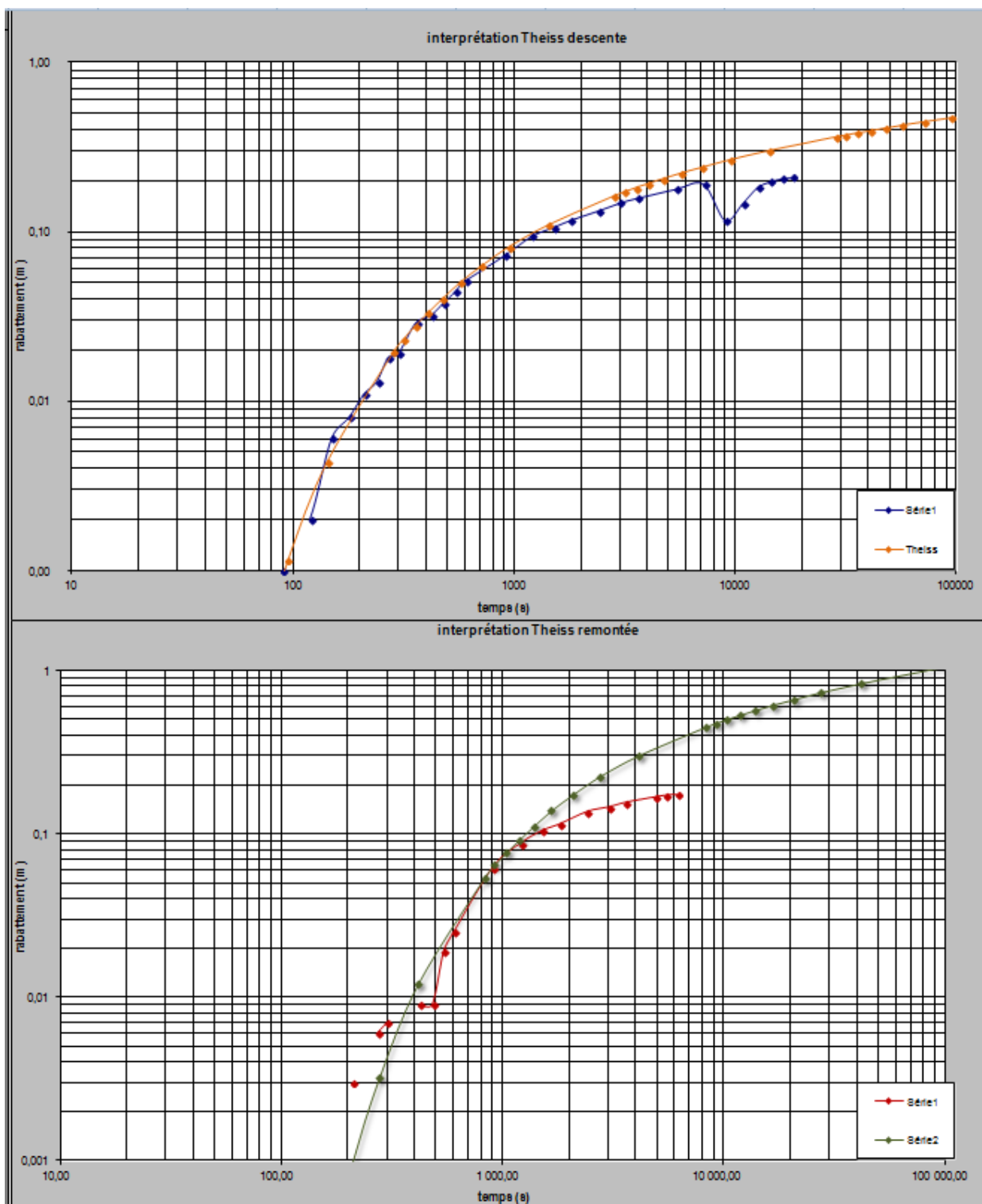


Figure 12 : Superposition des courbes expérimentales obtenues à la descente (en haut) et à la remontée (en bas) sur celles de Theiss dans le puits DCI-1

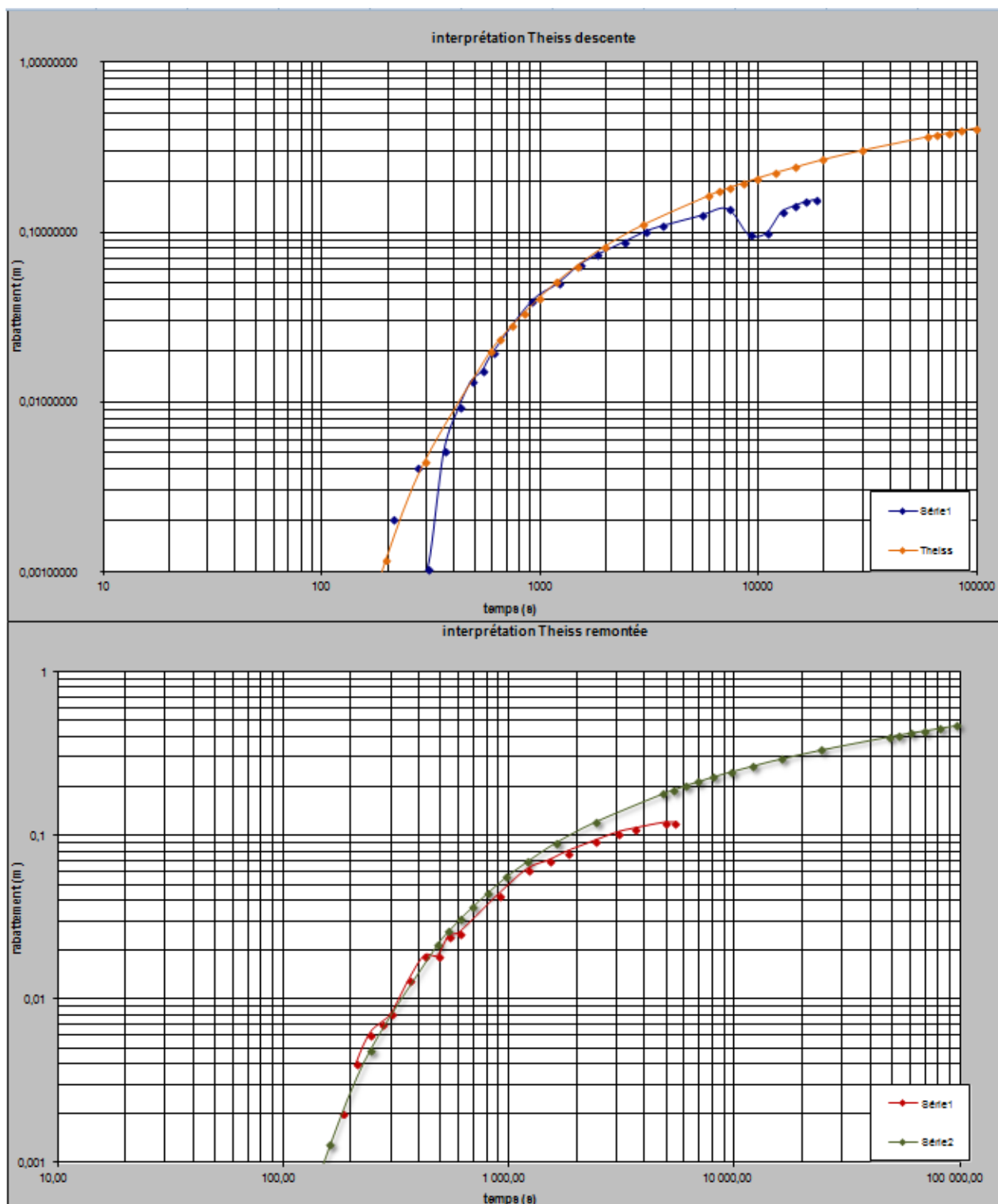


Figure 13 : Superposition des courbes expérimentales obtenues à la descente (en haut) et à la remontée (en bas) sur celles de Theiss dans le puits DCI-2

Les niveaux piézométriques initiaux ont quasiment été ré-atteint lors de la phase de remontée sur chacun des ouvrages. De plus, aucune limite alimentée ou étanche n'a été observée durant la période couverte par cet essai.

Les simulations sont de bonne qualité et permettent l'estimation des paramètres hydrodynamiques de l'aquifère. La transmissivité se situe autour de $T = 5,8 \cdot 10^{-4}$ m²/s, ce qui amène à une perméabilité de $K =$

5.10^{-5} m/s pour une épaisseur saturée de 11,5 m. Le coefficient d'emménagement moyen a été évalué à $1,5.10^{-3}$.

Les résultats obtenus sont cohérents avec les précédentes études menées au droit de la carrière et confirment la faible perméabilité de la formation aquifère des sables de Cuise.

En considérant une porosité effective moyenne de 22.5%, ainsi qu'un gradient de charge hydraulique moyen de 2.9%, on obtient une vitesse réelle de propagation de l'eau de l'ordre de 0.40 m par jour, soit environ 146 m par an.

Ainsi, la durée de l'essai pilote a été estimée à 2 mois : temps nécessaire à la solution pour traverser la zone du pilote

3.4. Principe retenu et calcul des concentrations à injecter

3.4.1. Principe du pilote sur site

Le principe du procédé est d'injecter différentes solutions de traitement dans la nappe des sables de Cuise au moyen d'un réseau de puits d'injection.

Trois injections, suffisamment espacées dans le temps et dans l'espace pour qu'il n'y ait pas d'interaction, permettront de tester trois solutions différentes dans l'ordre suivant :

- Ligne 1 : Dithionite en même temps que Ligne 2 : Fe^0 ;
- Ligne 3 (ligne centrale) : Dithionite + Fe^0 .

Le monitoring est réalisé grâce à l'installation de 9 puits de contrôle en aval des puits d'injection conformément au schéma ci-dessous.

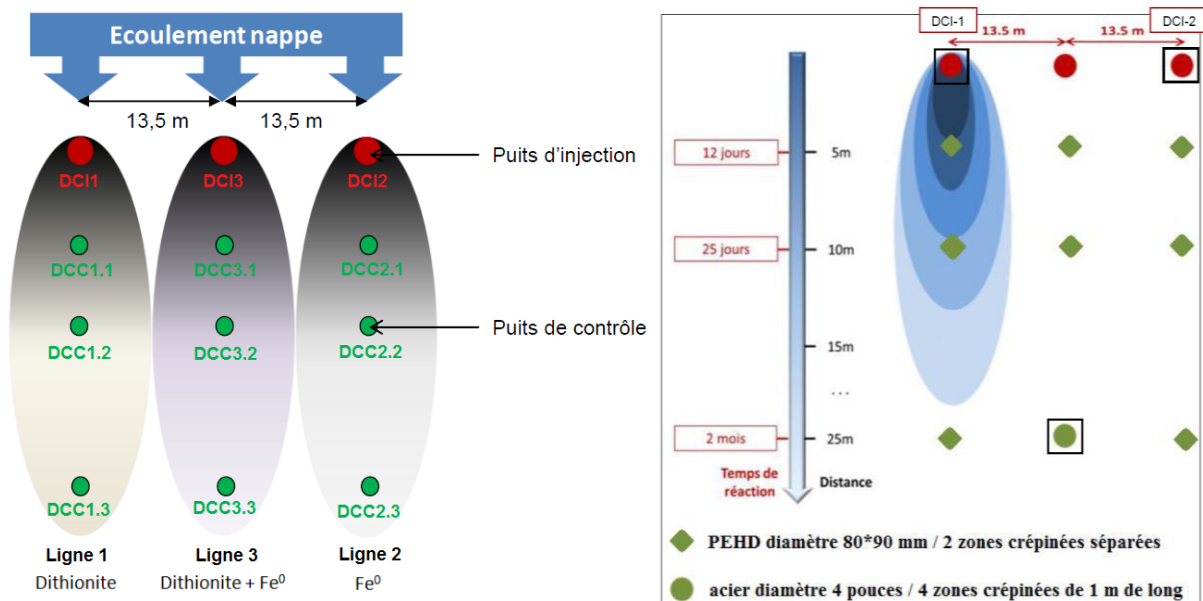


Figure 14 : schéma du pilote sur le site de Néry Saintines

En supplément des ouvrages installés pour les mesures préalables (encadrés en noir dans la figure ci-dessus), un troisième ouvrage servant à l'injection a été positionné entre DCI-1 et DCI-2 et est identique à ces derniers. Il a été nommé DCI-3 pour **DeChlored** Injecteur **3**.

Les puits de contrôle (DCC pour **DeChlored** Contrôle) ont été positionnés en aval hydraulique des injecteurs à 5 m, 10 m et 25 m. Ces puits de contrôle ont été réalisés par forage en diamètre 165 mm et équipés en

PEHD diamètre 80*90 mm. Deux zones crépinées captant dans l'aquifère des sables de Cuise sont séparées par un tube plein de 1m de long.

Le calcul de la concentration et du débit des solutions à injecter a été réalisé à partir du calcul du débit massique de polluants entrant dans le système composant notre zone pilote.

3.4.2. Modélisation 3D des écoulements réalisés avec MARTHE

Des modélisations ont été réalisées en utilisant le logiciel MARTHE. Ces modélisations ont été réalisées en considérant un écoulement monodirectionnel et uniforme au droit des puits d'injection. La topographie a été implémentée dans le modèle dont la calibration a été réalisée à partir des données précédemment obtenues.

Ces modélisations ont permis de définir les vitesses d'injection à utiliser afin de perturber un minimum le milieu et de ne pas engendrer de superposition des lignes d'injection.

3.4.3. Calcul du débit d'alimentation de la nappe

Le calcul du débit de la nappe au droit du site pilote est déduit de la relation suivante :

$$Q = K.e.L.i .$$

Avec :

Q : débit de la nappe en m³/s

K : Perméabilité de la formation des sables de Cuise

e : épaisseur de la zone saturée comprise entre 20,40 m (piézomètre DCI-2) et 21,10 m (piézomètre DCI-1)

L : longueur de la section orthogonale à la direction du flux, considéré comme étant égal à 27 m entre les deux forages d'injection, auquel il convient d'ajouter les rayons d'action de part et d'autre de la zone, soit 40,5 m

i : gradient de charge hydraulique moyen, estimé à 2,9%.

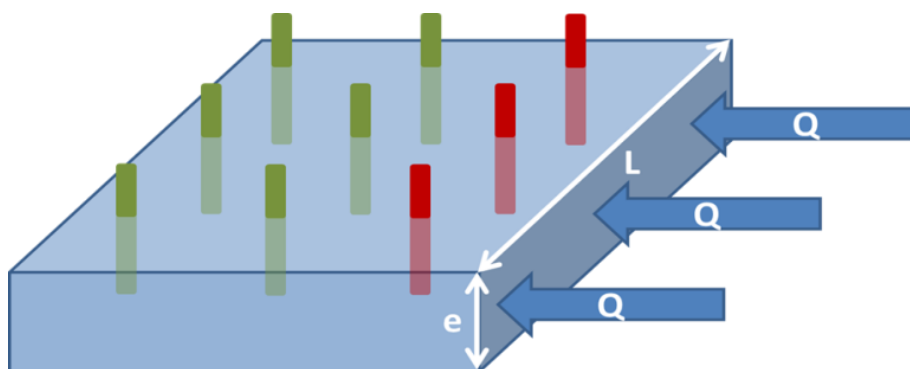


Figure 15 : Configuration géométrique schématique du dispositif de traitement. Le front d'alimentation du pilote est calculé par le produit de l'épaisseur par la longueur du front

Le débit ainsi obtenu est compris entre $8,77.10^{-4}$ et $8,92.10^{-4}$ m³/s, soit un débit annuel de l'ordre de 27668 à 28135 m³/an.

3.4.4. Calcul du flux massique de polluant

Grace à l'analyse qualitative et quantitative de l'ensemble les polluants et leurs métabolites sur plus d'une décennie, il a été possible calculer une teneur totale moyenne en solvants chlorés et métabolites au niveau des différents piézomètres concernés par les analyses.

Les données obtenues sur le piézomètre F5, positionné en amont du pilote et en aval hydraulique de la carrière, se sont avérées très utiles et ce point sera considéré par la suite comme témoin de la quantité de polluant affluent vers le pilote. Les teneurs en ions chlorure mesurées sur le F5 (données de 2011 et 2012) sont, de plus, sensiblement proches de celles analysées sur le forage DCC-1 en 2013 (138 mg/L et 135.3 mg/L respectivement).

A partir du débit traversant la section au niveau d'une zone du pilote et de la concentration moyenne en polluant dans les eaux en amont du site, il est possible de calculer le flux massique de polluant au niveau du puits d'injection par unité de temps selon la relation suivante :

$$q = Q.c$$

Avec :

q : flux massique de polluants ($g.h^{-1}$)

Q : débit de la nappe (m^3/h^{-1}) rapporté au niveau de la section d'une zone à traiter

c : concentration moyenne en polluants ($mg.L^{-1}$)

La valeur ainsi obtenue au niveau de la section d'un secteur à traiter est de **29 g.h⁻¹**.

3.4.5. Calcul des quantités de réactifs requises

La quantité de réactifs nécessaire a été calculée à partir du flux massique de polluant ainsi que du rapport massique réactif/polluant obtenu lors des essais préliminaires en laboratoire. Les modalités de calcul sont récapitulées dans l'illustration 16, pour une durée de traitement de 62 jours.

	Débit d'injection (L/h)	Dithionite			NF		
		Rapport massique réactif/polluant	Concentration en réactif (kg/m^3)	Quantité de réactif nécessaire (kg)	Rapport massique réactif/polluant	Concentration en réactif (L/m^3)	Quantité de réactif nécessaire (kg)
ligne 1 dithionite	500	122	7.1	5273.81			
	400	122	8.9	5273.81			
	300	122	11.8	5273.81			
	200	122	17.7	5273.81			
ligne 3 dithionite + nanofer	500	49	2.8	2116.24	1.9	0.11	83.98
	400	49	3.6	2116.24	1.9	0.14	83.98
	300	49	4.7	2116.24	1.9	0.19	83.98
	200	49	7.1	2116.24	1.9	0.28	83.98
ligne 2 nanofer	500				5.8	0.34	251.93
	400				5.8	0.42	251.93
	300				5.8	0.56	251.93
	200				5.8	0.85	251.93

Figure 16 : Quantité de réactifs nécessaire calculée à partir du flux massique de polluant ainsi que du rapport massique réactif/polluant obtenu lors des essais préliminaires en laboratoire. Les modalités de calcul sont récapitulées pour une durée de traitement de 62 jours.

La vitesse d'injection a été fixée à 200 L/h suite aux modélisations réalisées après acquisitions des paramètres du milieu. Ainsi les concentrations minimales de réactifs à utiliser lors des injections ont été fixées à :

- 17,7 kg/m^3 de dithionite seule pour la ligne 1
- 0,85 L/m^3 de nanofer seul pour la ligne 2
- 7,1 kg/m^3 de dithionite et 0,28 L/m^3 de nanofer pour la ligne 3

Nous verrons par la suite que ces calculs théoriques n'ont pas forcément été suivi à la lettre mais sont néanmoins indispensables pour appréhender les réactions sur le terrain.

4. TRAITEMENT ET SUIVI DE LA DECHLORATION REDUCTIVE DES SCT SUR LE SITE DE DEMONSTRATION

4.1. Campagne préliminaire

Tout d'abord, un état initial ou état zéro de la zone du pilote a été réalisé afin de servir de base à notre démonstration in situ.

Ainsi, une campagne de mesures, analyses et prélèvements sur le site de Néry-Santines, effectuée entre le 18 et 21 Août 2014, a permis d'analyser les solvants chlorés (et autres paramètres et espèces) dans les douze piézomètres, dont trois futurs injecteurs (DCI1, DCI2 et DCI3) et neuf piézomètres de contrôle (DCC1.1, DCC1.2 DCC1.3 ; DCC2.1, DCC2.2 DCC2.3 ; DCC3.1, DCC3.2 DCC3.3).

Au cours de cette campagne (et des autres campagnes de surveillance), deux échantillons ont été prélevés dans chaque piézomètre, un point Haut et un point Bas (correspondants aux deux zones crépinées des puits de contrôle tel qu'explicité au paragraphe 3.4.1). Les résultats se présentent donc par exemple sous la forme « DCC1.1.H » pour la partie haute du premier puits de contrôle de la ligne 1. Les prélèvements ont donc été réalisés grâce à l'utilisation de packers gonflables pour isoler la zone du bas quand on prélève en zone haute et vis-versa.

Les puits d'injection ont quant à eux pu être suivis uniquement lors de cette première campagne puisque leurs équipements étaient déjà installés lors des campagnes de suivi ultérieures. Ils ont, pour cette campagne initiale, été prélevés de la même façon que les puits de contrôle malgré la différence de leurs caractéristiques techniques (cf. figure 9).

Cette campagne sert de référence pour la comparaison des teneurs totales en solvants chlorés, ainsi qu'en nature et abondance relative de solvants chlorés dans chaque niveau de 9 piézomètres.

Les espèces analysées en laboratoire (ou parfois sur le terrain) ont été les suivantes :

- les polluants chlorés (suivant une liste établie à partir une base analytique de l'ADEME pour le site de Néry-Santines),
- les ions sulfate (SO_4^{2-}), cet ion, en plus du fond géochimique de l'endroit, il est suivi parce qu'il est l'indicateur (produit) de dégradation de la dithionite de sodium. Ainsi son évolution (augmentation) peut être liée au passage de la dithionite à l'endroit avec réaction de réduction des SC et d'oxydation de la dithionite en sulfate.
- les ions chlorure (Cl^-), cet ion, en plus, du fond géochimique de l'endroit (environ 15 mg/L sur le puits AEP de Néry, mais plusieurs dizaines de mg/L dans le pilote), il est suivi parce qu'il est l'indicateur (produit) de la déchloration des solvants chlorés. Ainsi, son évolution (augmentation) peut être liée au passage d'un réducteur à l'endroit (dithionite et/ou nanofer zérovalent) avec réaction de réduction des SC et d'oxydation du réducteur (dithionite et/ou nanofer zérovalent).
- les ions bicarbonate, cet ion en plus du fond géochimique de l'endroit, il est l'indicateur d'une production de CO_2 (biodégradation d'un composé organique), lequel en se dissolvant dans l'eau augmente la teneur en bicarbonate (et alcalinité) et légèrement l'acidité du milieu.
- les ions fer ferreux (Fe^{2+}), cet ion, en plus du fond géochimique de l'endroit, il est suivi parce qu'il est l'indicateur (produit) de l'oxydation du nanofer zérovalent. Ainsi son évolution peut être liée au passage du nanofer à l'endroit avec réaction de réduction des SC et d'oxydation de la nanofer Fe^0 en ions ferreux, puis éventuellement oxydation de fer ferreux en fer ferrique et précipitation du Fe^{3+} en oxyhydroxydes.

En outre, les paramètres physicochimiques majeurs de l'eau ont été mesurés. Il s'agit principalement de : température, pH, redox, conductivité et oxygène dissous.

Par ailleurs, un traçage (logging) de ces mêmes paramètres physicochimiques dans l'eau des 12 piézomètres en fonction de la profondeur a été effectué par la sonde multiparamétrique AQUALIS. Il est possible d'apercevoir les évolutions des cinq paramètres en fonction de la profondeur sur les illustrations suivantes regroupées par injecteur et ses trois contrôles. Il est possible d'apercevoir les évolutions de ces cinq paramètres en fonction de la profondeur sur les illustrations suivantes regroupées par injecteur et ses trois contrôles. Après l'immersion, la plupart des capteurs de la sonde multiparamétrique AQUALIS s'équilibrent avec le milieu aqueux. En général, les 5 premiers mètres du milieu aqueux sont assez perturbés par l'atmosphère, ce qui est aggravé par le remous créé lors de la descente (immersion progressive) de la sonde dans l'eau.

DCI-1 et ses trois contrôles DCC1.1, DCC1.2 DCC1.3.

- La température se situe autour de 11.4-11.5 °C.
- Le pH se situe autour de 6.8 et 7.15
- La conductivité se situe autour de 1000 et 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Le potentiel redox se situe autour de 0 et -160 mV/Ag-AgCl.

DCI-2 et ses trois contrôles DCC2.1, DCC2.2 DCC2.3

- La température se situe autour de 11.2-11.5 °C.
- Le pH se situe autour de 6.8 et 7.15
- La conductivité se situe autour de 1400 et 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Le potentiel redox se situe autour de -40 et -280 mV/Ag-AgCl.

DCI-3 et ses trois contrôles DCC3.1, DCC3.2 DCC3.3

- La température se situe autour de 11.2-11.6 °C.
- Le pH se situe autour de 6.9 et 7.2
- La conductivité se situe autour de 1400 et 2100 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Le potentiel redox se situe autour de +20 et -270 mV/Ag-AgCl.

Il faut noter que les diagraphies verticales du potentiel Redox ne sont qu'indicatives et pas représentatives du milieu de mesure du fait de temps d'équilibration nécessaires de plusieurs heures. La preuve de cette affirmation vient des suivis par sondes immergées pendant plusieurs semaines dans les piézomètres où le redox s'établit autour de -500 mV/Ag-AgCl.

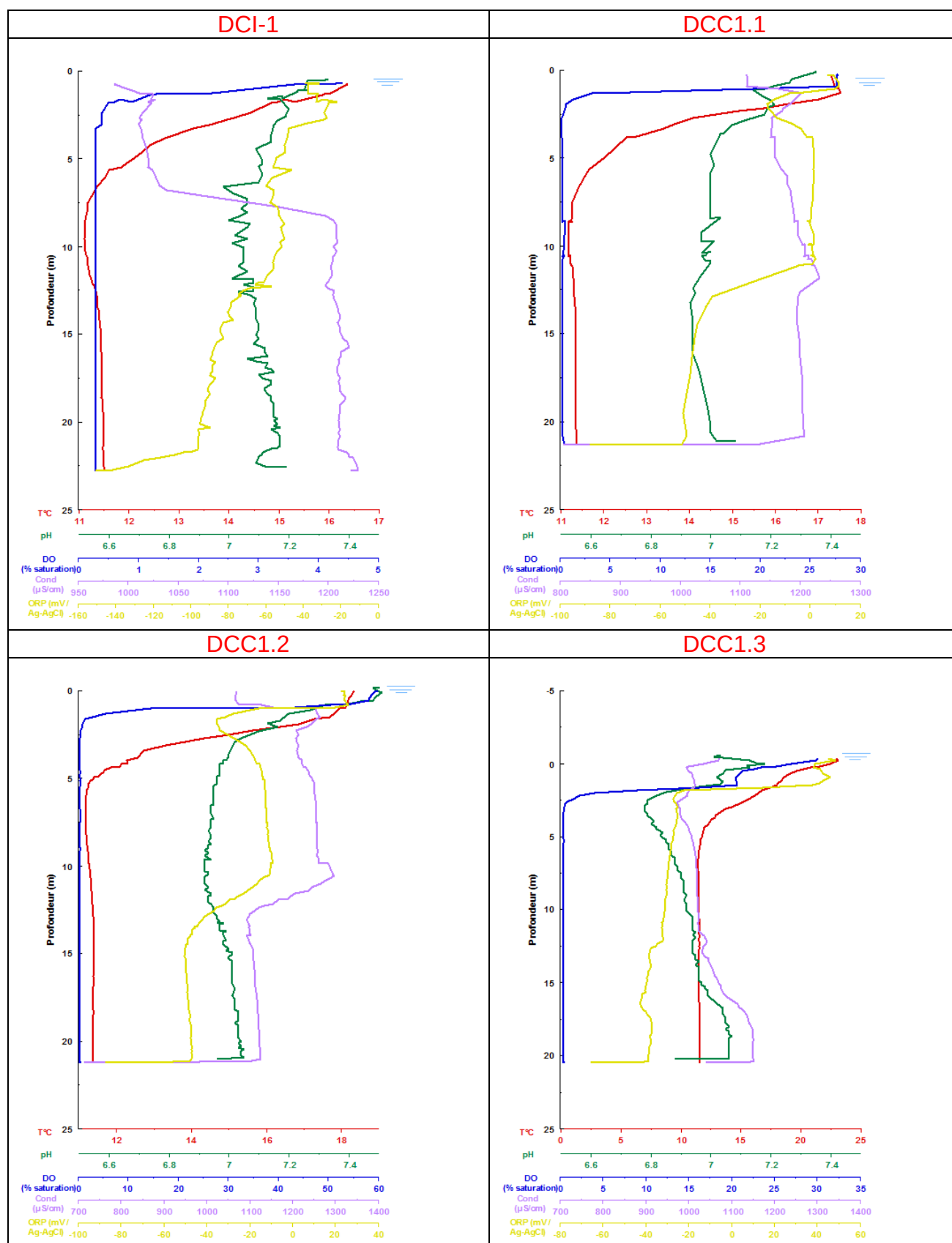


Figure 17 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCI1 et ses contrôles de la ligne 1, lors des quatre visites du 18 Août 2014.

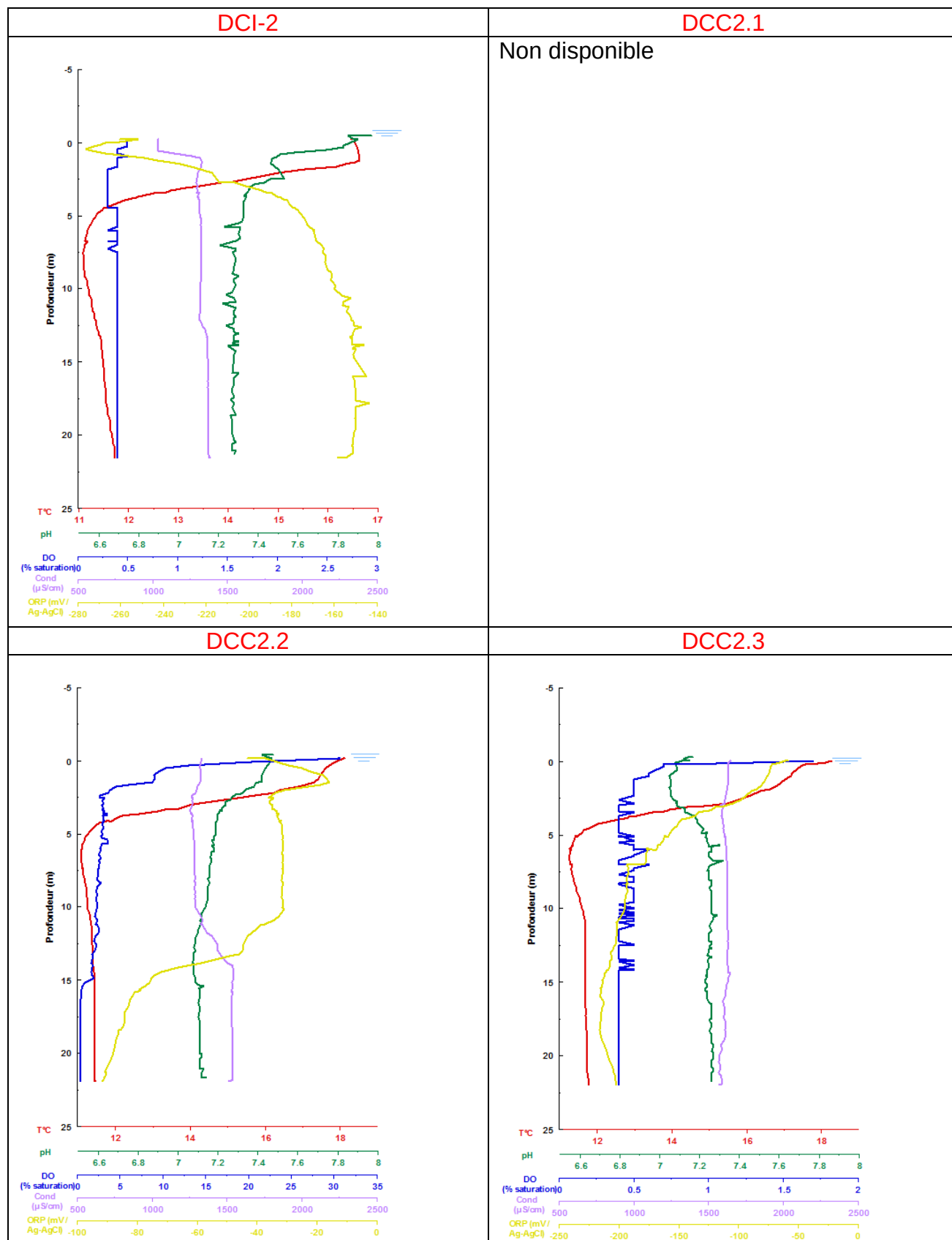


Figure 18 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCI2 et ses contrôles de la ligne 2, lors des quatre visites du 18 Août 2014

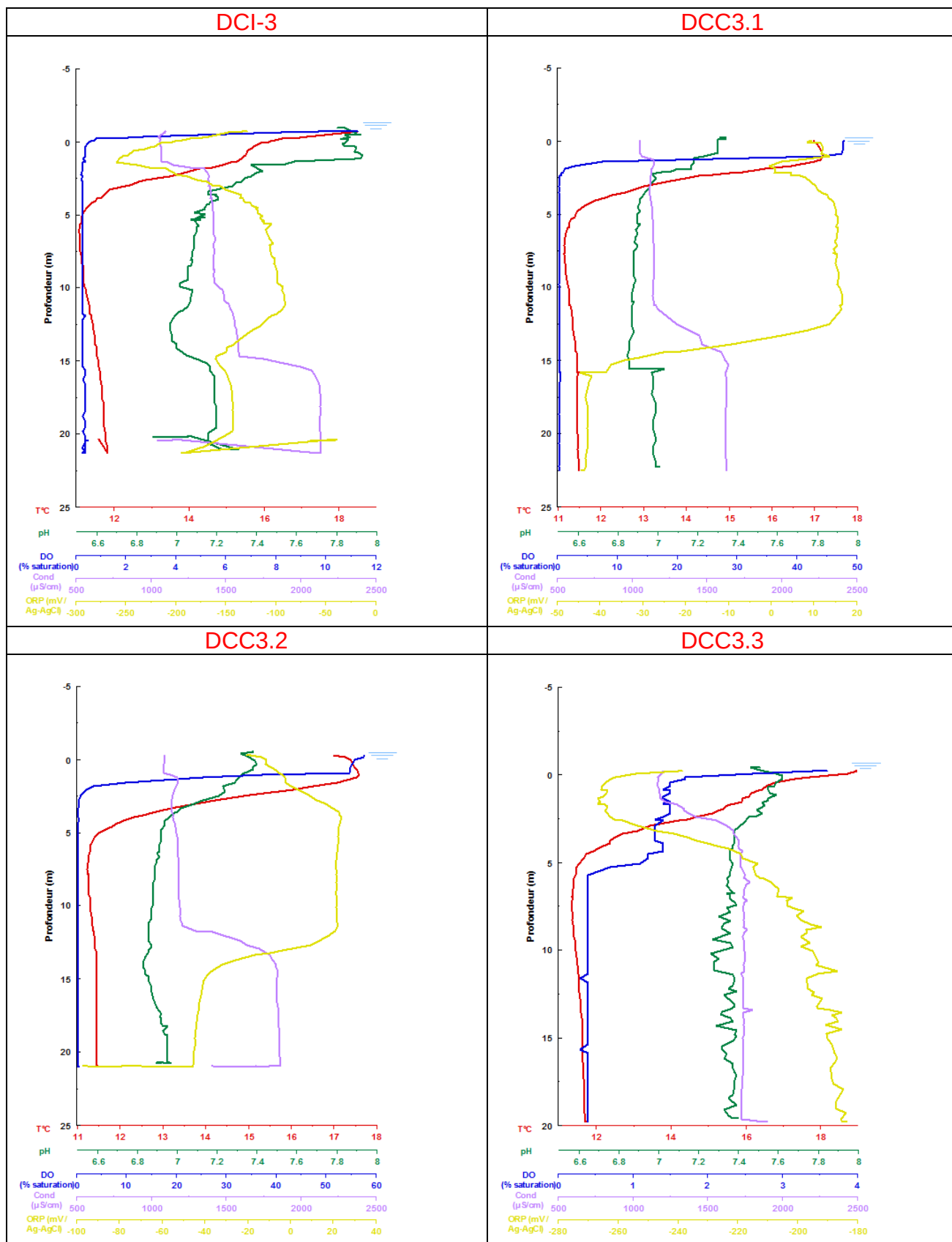


Figure 19 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCI3 et ses contrôles de la ligne 3, lors des quatre visites du 18 Août 2014

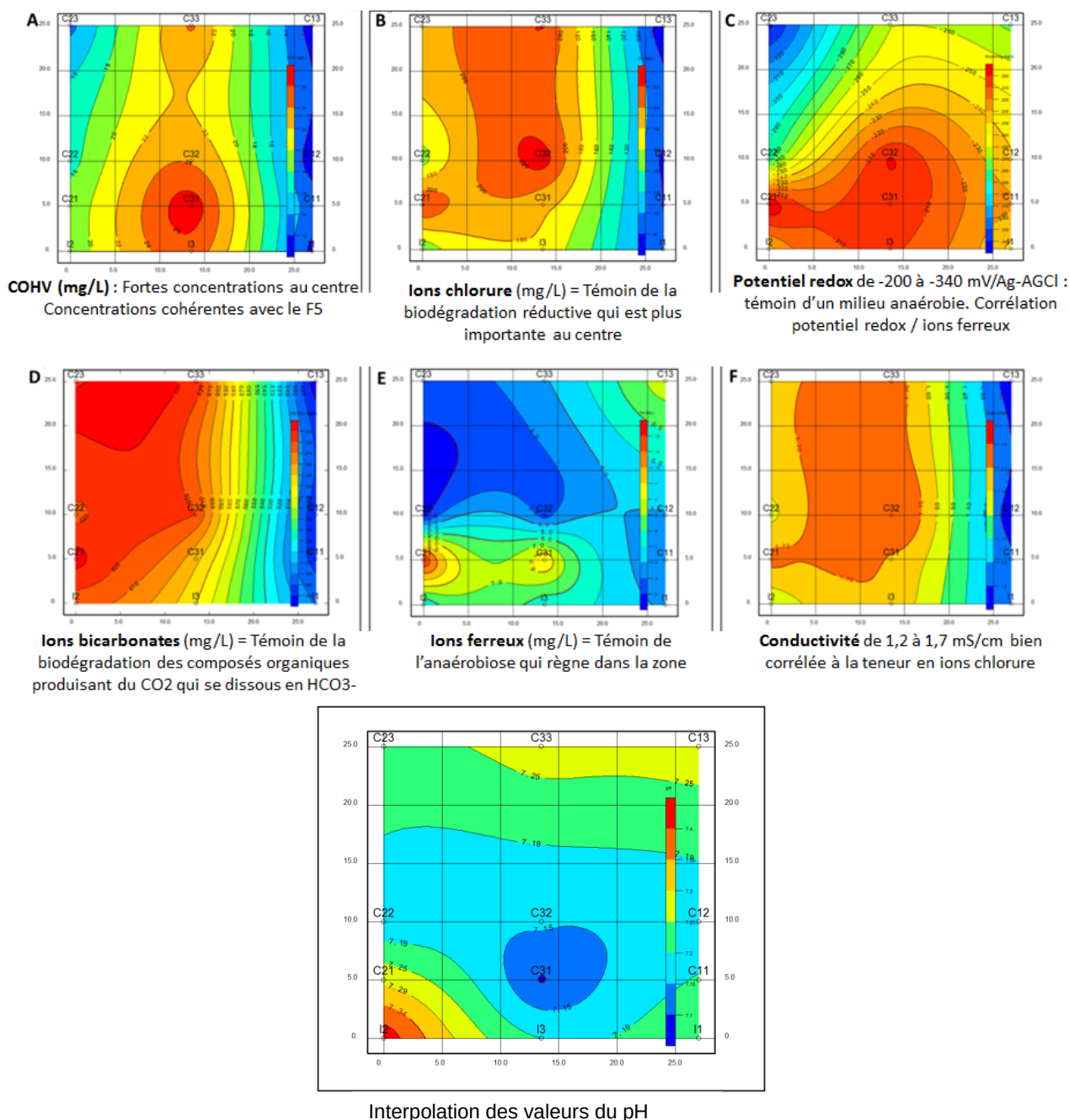


Figure 20 : Etat initial du site : traçage multiparamétrique et analyses physicochimiques dans les eaux prélevées dans les trois puits injecteurs (I1, I2 et I3) à deux niveaux (-10 et -20 m) et dans les neuf puits contrôles (C11, C12 C13 ; C21, C22, C23 et C31, C32 et C33) à deux niveaux (-10 et -20 m).

L'examen et l'interpolation des valeurs de certains paramètres représentés sur la figure 20 permettent de faire les remarques suivantes :

- L'interpolation du pH montre que le pH est inhomogène dans le pilote de dimension (27 m x 25 m) et ses valeurs vont de 7.06 à 7.40. Comme attendu dans les milieux anaérobies, le pH est anti-corrélé au potentiel redox. Ici, il est aussi anti-corrélé à la teneur en ions bicarbonates. Les valeurs de pH les plus faibles sont rencontrées au milieu du pilote, autour des puits de contrôle DCC31 et DCC32, sous le rayon d'action de l'injecteur DCI3.
- L'interpolation du potentiel redox montre que ce dernier est inhomogène dans le pilote de dimension (27 m x 25 m) et ses valeurs vont de -200 à -340 mV/Ag-AgCl. Le potentiel redox est négatif par rapport au potentiel de l'électrode de référence Ag-AgCl (elle-même à +200 mV/Électrode Normale à

Hydrogène ou ENH), témoignant un milieu anaérobie. Comme attendu dans les milieux anaérobie, le potentiel redox corrélé à la teneur en fer ferreux. L'anaérobiose est plus marquée autour du puits de contrôle DCC2.3, mais aussi à DCC3.3 et DCC1.3.

- L'interpolation de la conductivité montre que cette dernière n'est pas homogène dans le pilote de dimension (27 m x 25 m) et s'étale de 1,2 à plus de 1,70 mS/cm. Elle est extrêmement bien corrélée à la teneur en ions chlorure.
- Finalement, les ions chlorures étant la conséquence de la bio-déchloration réductive de CCV par atténuation naturelle, il est possible de visualiser par l'interpolation les zones où la bio-déchloration réductive des CCV est la plus forte.

Ainsi, cette figure 20 permet de synthétiser l'état initial du milieu. Deux principaux faits sont à noter :

- la répartition des solvants chlorés est très inhomogène (figure A)
- il règne une anaérobiose permettant à la fois :
 - une biodégradation organique productrice de CO₂ qui se dissous et fait augmenter l'alcalinité
 - une biodégradation réductive des solvants chlorés productrice d'ions chlorure

Il faut bien garder en mémoire pour les interprétations des résultats présentés ci-après que la répartition des solvants chlorés est très inhomogène dans l'espace et dans le temps.

4.2. Séquences d'injections dans les trois injecteurs-secteurs

Les séquences programmées des injections dans le pilote ont été programmées selon la figure 16. Néanmoins, au cours des injections, des adaptations ont été nécessaires et sont explicitées ci-après.

4.2.1. Historique des injections dans la ligne 1 ou DCI1 (Dithionite seule).

La 1^{ère} campagne d'injection en 2014 (une seule concentration en dithionite seule égale à 17.7 g/L a eu lieu à la fin de l'automne 2014) a rencontré de nombreux problèmes techniques.

En 2015, la 2^{ème} campagne d'injection a eu lieu du 18/05/2015 au 18/06/2015 par une injection en moyenne de 36 L/h de dithionite dosée à 150 g/L diluée en ligne pour atteindre 200 L/h d'injection. Ainsi, en moyenne 5,4 kg de dithionite a été injecté chaque heure durant 1 mois avec un débit d'injection constant de 200 L/h.

Nous avons choisi d'augmenter la teneur en dithionite de nos injections afin d'obtenir de meilleurs résultats. En effet, la concentration de 17,7 g/L était issue d'un calcul théorique basé sur les expériences en laboratoire, mais ne tenait pas compte des réalités techniques de mise en œuvre (oxydation partielle de la dithionite lors de sa préparation, de son stockage...). Il a donc été décidé d'injecter une concentration en dithionite égale à 27 g/L au lieu de 17,7 g/L.

Etant donné les contraintes budgétaires, nous avons choisi de réduire le temps d'injection à 1 mois au lieu de 2 mois. Cela engendre le fait que les résultats des injections sont visibles sur les puits de contrôle situés à 5 m et à 10 m du DCI1 (respectivement DCC1.1 et DCC1.2) mais ne peuvent l'être à 25 sur le DCC1.3.

4.2.2. Historique des injections dans la ligne 2 ou DCI2 (nF25S seul).

La 1^{ère} campagne d'injection qui a eu lieu en 2014 visait également à injecter la solution de nanofer dans la ligne 2. Cependant, cette tentative n'a pas été fructueuse étant donné les problèmes liés à la viscosité du nanofer, au faible débit d'injection demandé par le BRGM et à la contre pression à laquelle la pompe d'injection devait faire face.

De nouvelles techniques d'injections ont été utilisées afin d'injecter en continu des solutions de nF25S seul à 17 mL par litre d'eau aux quatre niveaux du DCI2. Ces injections ont eu lieu comme suit :

Le 19/03/2015 :

- Injection d'un bidon dans le DCI2 au niveau 1 : débit d'eau = 240 L/h et injection de nanofer en continu à 84 ml/min soit 16,8 ml de nanofer par litre d'eau

Le 20/03/2015 :

- Injection d'un bidon de nanofer dans le DCI2 au niveau 2 : débit d'eau = 237 L/h et injection de nanofer en continu à 84 ml/min soit 21,2 ml de nano par litre d'eau.
- Début de l'injection d'un bidon de nanofer dans le DCI2 au niveau 3, débit d'eau = 263 L/h et injection de nanofer en continu à 84 ml/min soit 19,18 ml de nano par litre d'eau.

Le 23/03/2015 :

- Reprise de l'injection de nanofer dans le DCI2 au niveau 3 : débit d'eau = 327 L/h et injection de nanofer en continu à 84 ml/min soit 15,4 ml de nano par litre d'eau
- Injection de nanofer dans le DCI2 au niveau 4, pression d'eau du réseau qui devient insuffisant après 1h d'injection à 100 l/h à cause de la contre pression à l'intérieur du puits

Le 24/03/2015 :

- Reprise et fin des injections dans le DCI2 au niveau 4 avec succès à l'aide d'un surpresseur

4.2.3. Historique des injections dans la ligne 3 ou DCI3 (nF25S +dithionite)

Le 2/04/2015 : injection de 1 bidon de nanofer dans le DCI3 au niveau 1 : débit d'eau = 400 L/h et injection de nano en continu à 84 ml/min soit 12,6 ml de nano par litre d'eau

Le 03/04/2015 : injection de 1 bidon de nanofer dans le DCI3 au niveau 2 : débit d'eau = 375 L/h et injection de nano en continu à 84 ml/min soit 13,44 ml de nano par litre d'eau

Le 07/04/2015 : injection de 1 bidon de nanofer dans le DCI3 au niveau 3 : débit d'eau = 321 L/h et injection de nano en continu à 84 ml/min soit 15,7 ml de nano par litre d'eau

Le 09/04/2015 : injection de 1 bidon de nanofer dans le DCI3 au niveau 4.

Le 18/05/2015 : Injection à 20 l/h d'une solution de dithionite dosée à 150 g/L diluée en ligne pour atteindre 200 L/h d'injection. Ainsi, en moyenne 3 kg de dithionite a été injecté chaque heure durant 1 mois avec un débit d'injection constant de 200 L/h.

4.3. Unités d'injection des réactifs

Ces unités ont été mises au point au cours de la première campagne d'injection qui a permis de régler les problèmes techniques rencontrés.

Les trois principaux problèmes techniques qui ont été résolus au cours de cette première campagne sont :

- L'injection de nanofer
- La dilution de la dithionite
- Le contrôle des quantités injectées



Figure 21 : Photographie des unités d'injection
(à droite : unité d'injection du nanofer / à gauche : unité d'injection de la dithionite et automat)

4.3.1. Injection de nanofer

Il s'avère que les particules de nanofer forment rapidement des agrégats lorsque les bidons sont stockés. Ces amas ont des surfaces d'échange très réduites ce qui entraîne obligatoirement une diminution de la réactivité du produit injecté et, problème visible immédiatement, des difficultés pour son injection.

Sachant que cette agrégation se produit rapidement (quelques heures) et que le nanofer est un réactif rémanent dont l'activité peut être prolongée par la dithionite (réactivation des couches de fer III prouvée en laboratoire), il est apparu plus compatible de procéder à une injection rapide dans le puits d'injection des quantités totales désirée. Ainsi injecté dans le puits, le nanofer agit avec une cinétique plus lente de transfert « naturel » depuis l'intérieur du puits d'injection vers la nappe.

Pour la ligne 2, un bidon a été injecté par jour à chaque niveau crépiné du puits DCI2. Pour la ligne 3, les injections de nanofer se sont déroulées de la même façon au niveau du DCI3 et elles ont été suivies par une injection de dithionite en continu sur chaque zone crépinée pendant 1 mois.

L'unité utilisée pour l'injection de nanofer a été spécialement mise au point pour l'injection de ce produit. Ses principales caractéristiques sont qu'elle est formée de deux pompes : l'une agissant en circuit fermé permet d'« éclater » les amas de fer formés pour retrouver une surface active plus importante, tandis que l'autre, reliée au débit mètre mesurant l'eau injectée, permet l'injection de cette solution de nanofer.

En règle générale, le débit du réseau d'eau de ville doit permettre de faire face à la contre pression de l'injection. Cependant, ici compte tenu de la profondeur d'injection au niveau le plus bas, l'utilisation d'un surpresseur a été nécessaire.

4.3.2. Dilution de la dithionite

Initialement, la dithionite devait être mélangée grâce à une pompe créant un mouvement d'eau dans une cuve de 3 m³. Cependant, la pompe immergée s'est rapidement corrodée à cause de l'agressivité de la dithionite. De plus nous nous sommes aperçus que la mise en solution n'est pas aisée et nécessite une méthode physique plus efficace. En effet, au contact de l'eau, la dithionite en poudre forme rapidement un amas dont les bords durcissent pour former un bloc.

Ainsi, des adaptations techniques ont été nécessaires pour parvenir à une dilution convenable du produit.

Etant donné les quantités de solution nécessaires quotidiennement, il ne s'est pas avéré utile d'employer une méthode de conservation particulière de la solution. Cependant, l'utilisation de techniques simples permettra de faire face à des temps de stockage plus long.

4.3.3. Contrôle des quantités injectées

Initialement, des débits mètres à pointeau avaient été installés pour suivre les quantités de solution de dithionite injectée. Cependant, certainement à cause de la viscosité du mélange, il s'avère que la mesure du débit ne reste pas stable. Ce phénomène peut s'expliquer par un encrassement du débitmètre à pointeau qui n'est pas adapté au produit. De plus, la précision de mesure n'était pas suffisante.

Ces débitmètres ont donc été remplacés par de nouveaux débitmètres à ailettes, ayant une précision de mesure supérieure.

4.4. Suivi des injections

4.4.1. Suivi par campagne

Des nombreuses missions/campagnes de mesures, analyses et prélèvements sur le site de Néry Saintines ont eu lieu, alors que les trois traitements préalablement présentées étaient appliqués à chacun des injecteurs DCI1, DCI2 et DCI3.

Comme détaillé au paragraphe 4.1, Les neufs piézomètres de contrôle ont été surveillés et suivis à deux niveaux H (Haut) et B (Bas) sur une période de plus de 10 mois. Les suivis ont portés sur les mêmes paramètres que ceux de la campagne initiale (cf. paragraphe 4.1)

La base des données constituée au cours des mois compris entre décembre 2014 et juillet 2015 a été comparée (paramètre par paramètre, espèce par espèce) avec les données antérieures et notamment celles issues de la campagne datant du 18 au 21 Août 2014, campagne dite de référence, au cours de laquelle, l'ensemble des piézomètres (les trois piézomètres d'injection et les neuf piézomètres de contrôle) ont été analysés.

4.4.2. Suivi en continu par des sondes

Des sondes SEBA QUALILOG ont été positionnées au sein des puits de contrôle de façon à suivre en permanence l'évolution des paramètres suivants :

- Température
- pH
- Conductivité
- Potentiel redox
- Oxygène dissous
- Niveau d'eau au-dessus du capteur de la sonde

Ces données nous ont permis de suivre l'impact de nos injections sur le milieu. En effet, la conductivité et le pH ont tendance à augmenter et le potentiel redox à diminuer au cours de nos injections.

4.5. Résultats obtenus

Avertissement préalable

L'analyse spatio-temporelle de la composition chimique en solvants chlorés (totaux ou individuels) des différents échantillons du pilote, par piézomètre et à deux niveaux dans chaque piézomètre, laisse entrevoir une certaine variabilité chimique inter-saisonnière. Aussi, notons que le temps de passage d'une molécule d'eau entrant dans le pilote par l'un injecteur DCI-X mettra environ 60 jours pour sortir du pilote au niveau du piézomètre de contrôle DCC X.3.

Les résultats obtenus rendent compte de la complexité à appréhender ce type de milieu naturel par la mise en évidence de cette variabilité spatio-temporelle non négligeable des SCT dans les piézomètres et suggèrent clairement la limite d'un échantillonnage ponctuel comme référentiel absolu.

Seule une approche basée sur des prélèvements à fréquence régulière semble adaptée pour le suivi de ce type de milieu. Or, une fréquence a été adoptée dans le cadre de cette étude, mais elle n'était pas suffisante pour permettre la connaissance sur un an du profil des concentrations en SCT (totaux ou individuels) au niveau de chaque piézomètre et à ses deux niveaux.

Ceci est dit pour nuancer un peu les taux de réductions obtenus par la démonstration in situ sur le pilote, qui seront basés sur une comparaison entre les résultats analytiques d'une campagne réalisée le 18 (du 18 au 22) Août 2014, et les résultats analytiques de chacune des 8 campagnes ultérieures, piézomètre par piézomètre et niveau par niveau.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans l'annexe 1. Cette annexe explicite également pourquoi nous avons choisi de comparer les résultats des différentes campagnes à la campagne d'août 2014 comme c'est le cas dans la suite de ce rapport.

4.5.1. Ligne 1 : dithionite seule

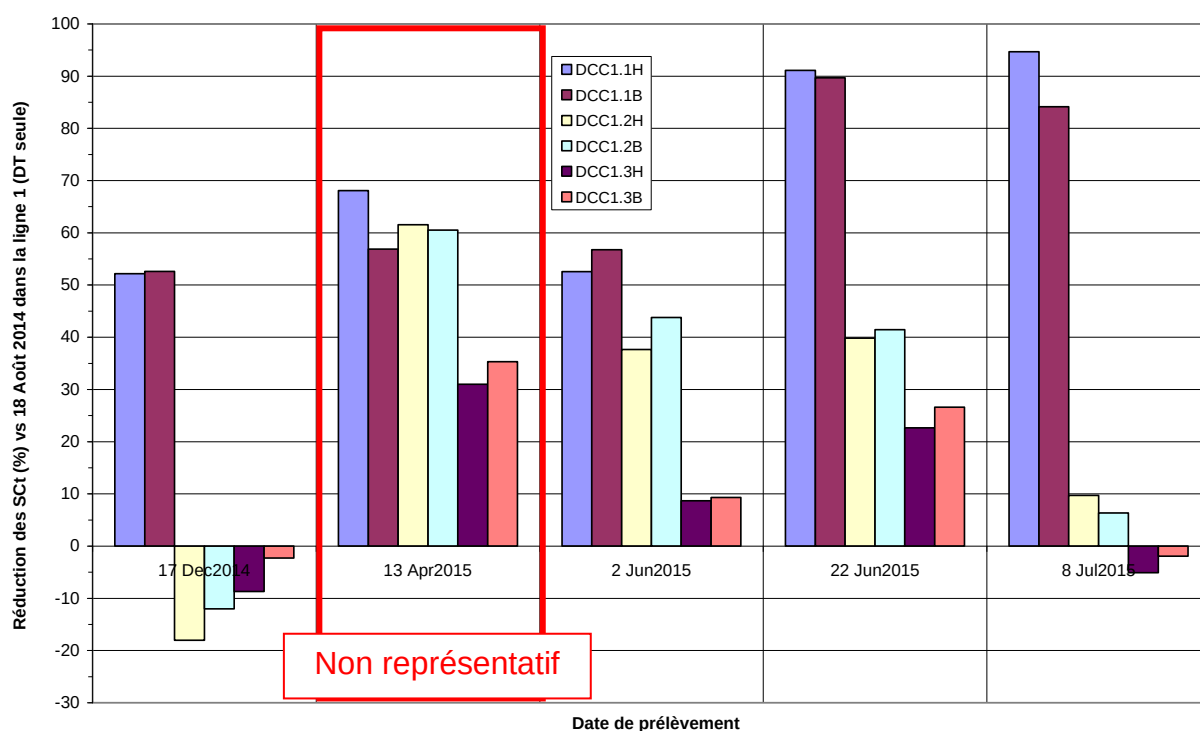


Figure 22 : Pourcentage de réduction des solvants chlorés totaux (SCT) par rapport à la campagne du 18 Août 2014, dans les deux niveaux de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1.

Il est à remarquer que les taux de réduction des SCT sont compris entre 10 et 95% selon la période de prélèvement, le piézomètre de contrôle (distance de celui-ci de l'injecteur) et le niveau (H ou B) dans lequel a été effectué le prélèvement pour l'analyse.

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015 (la campagne du 13 avril n'étant pas représentative et celle du 2 juin intervenant rapidement après le démarrage des injections - cf. Annexe 1), il est incontestable que l'impact du traitement est plus fort sur le premier piézomètre de contrôle (DCC1.1) situé à 5 mètres de l'injecteur, avec des rendements de réduction compris entre 90 et 95 %. Le second et le troisième piézomètre présentent des taux de réduction inférieurs, compris entre 5 et 41% pour DCC1.2 et entre 0% et 25 % pour DCC1.3.

En nuanciant les abattements obtenus d'au maximum 10% (cf. Annexe 1), la réactivité de la dithionite au niveau du premier puits de contrôle est indéniable.

L'absence de résultat probant sur le second et le troisième puits de contrôle s'explique en grande partie par le choix du dimensionnement, lequel a été mis en place pour examiner les performances et les limitations des procédés testés : un puits d'injection par réactif de réduction afin, à la fois, d'évaluer les rendements relatifs à trois possibilités de traitement et de prévenir le recouvrement inter-traitement. En accord avec le choix du dimensionnement, les résultats obtenus sur la ligne 1 s'expliquent d'abord par la consommation (i) massive, particulièrement au cours du mois de décembre, et (ii) variable du produit en fonction (iia) de la saison et (iib) de la concentration variable en polluant dans la nappe. Les résultats s'expliquent aussi par la dilution du réducteur injecté par l'élargissement de son panache, puisque la vitesse de nappe est supérieure à 40 cm par jour. L'ensemble de ces hypothèses est conforté par les mesures des paramètres physico-chimiques enregistrés au cours des quatre campagnes de terrain réalisées en 2015.

Evolution globale des paramètres physicochimiques par traçage (logging) des piézomètres les jours de prélèvements

L'illustration 25 rapporte l'évolution des paramètres physicochimiques obtenus par traçage (logging) du piézomètre DCC1.1 de la ligne 1, lors des quatre campagnes de prélèvement et de mesures réalisées en 2015. Il est possible de remarquer les évolutions des cinq paramètres en fonction de la profondeur dans

chacun des piézomètres et ainsi de visualiser les impacts des injections de dithionite sur la conductivité, le pH, le potentiel redox et la teneur en oxygène dissous. En accord avec les résultats obtenus au cours de la campagne d'août 2014, la température et la demande en oxygène diminuent en fonction de la profondeur avec des valeurs respectivement proche de 0% et de 11-12°C dès -2.5 m. Par rapport aux mesures de référence, l'augmentation de la conductivité (DC1-1 22-6-15 et 8-7-15 par exemple) traduit la présence de dithionite et/ou de ses produits de dégradation en solution. Quelle que soit la profondeur, le pH présente des valeurs proches de la neutralité, avec des valeurs plus faibles, pH compris entre 5.8 et 6.5, lorsque la conductivité est élevée. Ces résultats sont en accord avec la présence de dithionite et/ou de ses produits de dégradation, en raison des réactions d'oxydation/dismutation de la dithionite en présence des solvants chlorés :

Oxydation :
$$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HSO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ (en sulfite)}$$

Dismutations possibles:

$$2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HSO}_3^- \text{ (Vials A-F et M-V à } 4,8 < \text{pH} < 6,5) \text{ (en thiosulfate et sulfite)}$$

$$2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \text{ (Vials G-L à } \text{pH} \geq 11) \text{ (en thiosulfate et sulfite)}$$

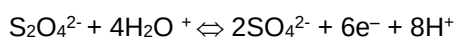
$$2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}_\downarrow + 3\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \text{ (pH} < 4,5) \text{ (en soufre S}^\circ \text{ et sulfite)}$$

$$3\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 5\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \text{ (en sulfure et sulfate)}$$

Le sulfite, le soufre et le sulfure peuvent être oxydés à leur tour jusqu'au SO_4^{2-} en générant de l'acidité à des pH.

En accord avec l'ensemble des résultats obtenus en laboratoire, l'analyse des mesures de pH et de conductivité traduisent la présence de DT réactive en solution.

Contrairement aux mesures réalisées à la fois en laboratoire et au cours de la campagne de référence du 18 Août 2014, les mesures du potentiel redox présentent des valeurs relativement élevées (comprises entre -50 mV/ENH et 150 mV/ENH). Ces mesures tendraient à démontrer la présence en solution de dithionite oxydée en sulfate, selon l'équation bilan :



Or, ces mesures sont en contraction avec les mesures de pH enregistrées au laboratoire pour une dithionite dégradée et les mesures de pH enregistrées sur le terrain. Ces résultats aberrants et récurrent tout au long des différentes campagnes au cours de l'année 2015 sur l'ensemble des lignes s'explique par la lenteur de la mise en équilibre de l'électrode de potentiel redox (quelques secondes à chaque point d'arrêt de 5-10 cm) au cours des analyses par logging.

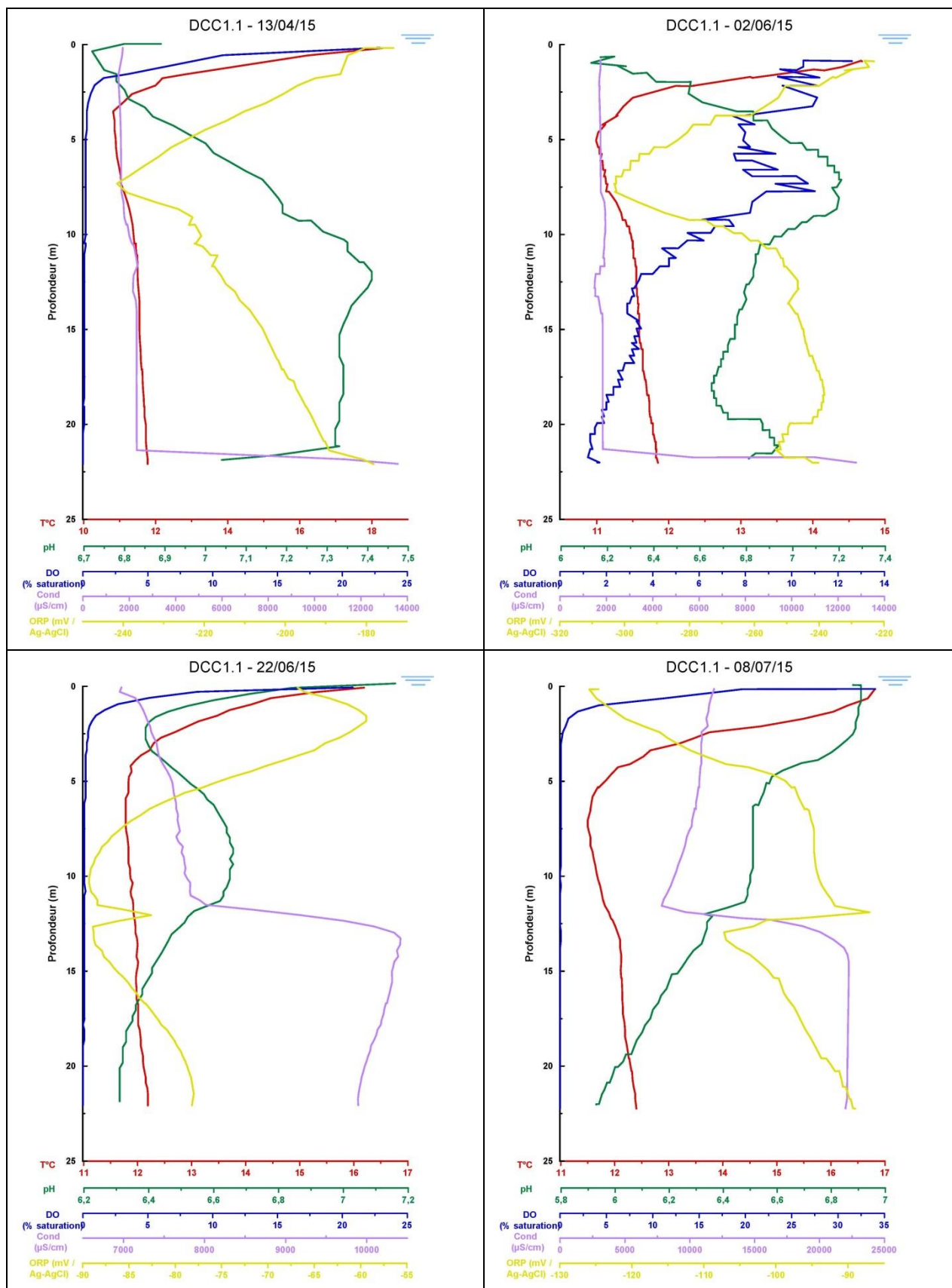


Figure 23 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCC1.1 de la ligne 1, lors des quatre visites en 2015

Evolution globale de l'alcalinité exprimée en bicarbonate

	Alcalinité exprimé en bicarbonate (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1							
Temps	DCI1H	DCI1B	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2014	501.9	495.6	495.6	494.1	487.5	475.8	467.7	478.1
17 Dec2014			507.7	441.8	371.0	368.5	451.5	366.1
13 Apr2015			690.0	710.0	490.0	490.0	440.0	460.0
2 Jun2015			556.5	571.1	512.5	519.9	458.8	463.7
22 Jun2015			512.5	537.0	495.5	500.3	461.3	461.3
8 Jul2015			2000.0	2000.0	540.9	543.8	457.9	451.5

Il est à remarquer que la teneur en alcalinité exprimée en bicarbonate, déjà assez élevée augmente très peu, sauf dans le premier piézomètre de contrôle (DCC1.1H&B). Cette augmentation est beaucoup plus imputable aux produits de dégradation de la dithionite qu'à la dégradation des solvants chlorés en CO₂.

Evolution globale du chlorure

	Chlorure (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1							
Temps	DCI1H	DCI1B	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2014	77.7	87.0	81.7	77.0	81.3	70.0	64.3	67.3
17 Dec2014			306.0	340.0	130.0	96.0	98.0	98.0
13 Apr2015			88.0	87.0	79.0	77.0	61.0	70.0
2 Jun2015			106.0	142.0	82.0	88.0	70.0	108.0
22 Jun2015			2500.0	500.0	276.0	270.0	76.0	66.0
8 Jul2015			500.0	500.0	104.0	102.0	70.0	80.0

Il est à remarquer que la teneur en chlorure, déjà assez élevée dans la ligne 1 par rapport à l'AEP de Néry (proche de 15 mg/L), augmente, surtout dans les deux premiers piézomètres de contrôle (DCC1.1 et DCC1.2), mais également légèrement dans le DCC1.3. Ces augmentations sont en majeure partie imputables aux injections des solutions de dithionite, qui contient du chlorure. Ainsi, le suivi de l'ion chlorure sert à tracer l'arrivée de la dithionite au niveau d'un piézomètre de contrôle et à évaluer l'intensité de la teneur en dithionite. La variation relative imputable à la déchloration/biodégradation des solvants chlorés est faible et de ce fait difficile à évaluer.

Ainsi, il est important de remarquer que tous les piézomètres à leurs deux niveaux et à chaque temps de prélèvement ont présenté un teneur en chlorure en augmentation par rapport à celle du 18 Août 2014.

Evolution globale du TCE

	TCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1					
Temps	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2014	6300.0	5700.0	4900.0	4800.0	1500.0	980.0
17 Dec2014	3500.0	3000.0	5400.0	5000.0	1300.0	1000.0
13 Apr2015	3300.0	4000.0	3200.0	3100.0	1900.0	2000.0
2 Jun2015	4600.0	3800.0	4800.0	4400.0	1900.0	2700.0
22 Jun2015	640.0	690.0	4800.0	4800.0	1500.0	1900.0
8 Jul2015	26.0	1100.0	3600.0	3600.0	1800.0	1600.0

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, il est à remarquer que la teneur en TCE, est diminuée de 40% jusqu'à 100 % dans le premier piézomètre de contrôle DCC1.1. Elle l'est également diminuée dans le DCC1.2, mais moins fortement (de 0% à 40%).

Toutefois, elle est systématiquement augmentée au piézomètre DCC1.3 (de 105% à plus de 270%) montrant une limitation due à l'insuffisance en quantité du réducteur, la dithionite.

Il est possible de conclure que lorsque la dithionite est en abondance la réduction du TCE est efficace. En revanche, l'insuffisance en dithionite permet la tolérance de fortes concentrations en TCE.

Evolution globale du 1,2-DCE

1,2-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1						
Temps	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2014	80.0	120.0	54.0	180.0	3600.0	4100.0
17 Dec2014	39.0	51.0	67.0	140.0	3900.0	3900.0
13 Apr2015	50.0	54.0	64.0	67.0	1400.0	1500.0
2 Jun2015	53.0	52.0	74.0	100.0	2300.0	1700.0
22 Jun2015	7.0	8.2	75.0	100.0	2400.0	2000.0
8 Jul2015	11.0	17.0	89.0	120.0	2600.0	3100.0

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, il est à remarquer que la réduction du 1,2-DCE est très importante (jusqu'à 95%) dans le DCC1.1 H&B. En revanche, aux DCC1.2H &B il y a une évolution positive (augmentation de la teneur en 1,2-DCE). Cependant, la teneur en 1,2-DCE dans ce piézomètre est très faible et ce qui apparaît comme une évolution positive concerne une très petite teneur presque insignifiante. Cette production est pour le moment inexplicable.

La réduction du 1,2-DCE dans le piézomètre DCC1.3H&B atteint de 25 à 51 % avec des teneurs initiales (18 Août 2014) très fortes. Ainsi, dans ce piézomètre la réduction est quantitativement très significative, mais insuffisante.

Evolution globale du 1,1-DCE

1,1-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1						
Temps	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2014	6100.0	5500.0	4900.0	4600.0	4200.0	4500.0
17 Dec2014	2400.0	2300.0	6400.0	5800.0	4600.0	4500.0
13 Apr2015	320.0	430.0	140.0	200.0	3200.0	2600.0
2 Jun2015	3300.0	4000.0	3200.0	3100.0	1900.0	2000.0
22 Jun2015	410.0	440.0	650.0	370.0	3300.0	2900.0
8 Jul2015	370.0	500.0	5200.0	5200.0	5600.0	5300.0

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, il est à remarquer que la réduction du 1,1-DCE est très importante (jusqu'à 95%) dans le DCC1.1 H&B et jusqu'à 90 % dans les piézomètres DCC1.2H&B et 30% à 60% DCC1.3H&B, sauf le 8 Juillet 2015 où il y a une évolution positive, qui peut être de 105% jusqu'à 135% (au DCC1.2H&B et DCC1.3H&B).

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en 1,2-DCE dans ces piézomètres sont très fortes et ce qui apparaît comme une évolution négative (réduction) concerne une réduction quantitativement significative. Toutefois, la réduction reste insuffisante pour les piézomètres éloignés de l'injection.

Evolution globale du CV

CV (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1						
Temps	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2015	100.0	110.0	120.0	150.0	840.0	800.0
17 Dec2014	30.0	32.0	82.0	110.0	1200.0	1200.0
13 Apr2015	50.0	50.0	50.0	50.0	350.0	440.0
2 Jun2015	50.0	50.0	50.0	50.0	640.0	720.0
22 Jun2015	5.0	6.8	29.0	25.0	450.0	530.0
8 Jul2015	5.0	6.2	58.0	62.0	440.0	580.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en CV dans ces piézomètres sont plutôt faible dans les DCC1.1 et DCC1.2 et relativement forte dans le DCC1.3.

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, il est à remarquer que la réduction du CV est très importante (jusqu'à 95%) dans le DCC1.1 H&B et jusqu'à 80 % dans les piézomètres DCC1.2H&B et jusqu'à 50% dans les DCC1.3H&B. Au regard des fortes teneurs initiales dans le DCC1.3 et le taux de réduction obtenu, il est clair que la réduction est quantitativement significative.

Globalement, même si la réduction de 1,1-DCE reste insuffisante pour le piézomètre DCC1.3, le plus éloigné de l'injecteur, il apparaît que la dithionite y réduit très significativement le CV.

Evolution globale du TCM

TCM (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1						
Temps	DCC1.1H	DCC1.1B	DCC1.2H	DCC1.2B	DCC1.3H	DCC1.3B
18 Aou2015	700.0	630.0	520.0	490.0	490.0	510.0
17 Dec2014	380.0	340.0	590.0	540.0	540.0	520.0
13 Apr2015	580.0	680.0	590.0	580.0	470.0	460.0
2 Jun2015	660.0	610.0	730.0	720.0	540.0	540.0
22 Jun2015	71.0	74.0	640.0	600.0	480.0	530.0
8 Jul2015	110.0	140.0	530.0	550.0	540.0	470.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en TCM dans ces piézomètres sont plutôt moyennement fortes dans les DCC1.1, DCC1.2 et DCC1.3.

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, il est à remarquer que la réduction du TCM est très importante (jusqu'à 90%) dans le DCC1.1 H&B. Au regard des moyennement fortes teneurs initiales dans le DCC1.1 et le taux de réduction obtenu, il est claire que la réduction est quantitativement significative.

Une évolution des teneurs, positive ou négative, apparaît sur les deux autres piézomètres DCC1.2H&B et DCC1.3H&B.

Globalement, même si la réduction reste insuffisante pour les piézomètres éloignés de l'injection, il apparaît que la dithionite réduit très significativement le TCM. Le TCM peut s'accumuler ou présenter une très faible réduction dans les zones de faible présence en dithionite.

Synthèse des résultats sur la ligne 1

En limitant la comparaison uniquement aux données de 22 Juin et 8 juillet 2015, le pourcentage de réduction des teneurs totales en solvants chlorés totaux (SCT) obtenu dans les deux niveaux (haut et bas, H et B) de chaque piézomètre de contrôle (DCC1.1, DCC1.2, DCC1.3) de la ligne 1 par rapport aux résultats acquis au cours de la campagne réalisée en Août 2014 **est très honorable pour le piézomètre de contrôle le plus proche (5 m de l'injecteur DCI1), le DCC1.1**. Le second (à 10 m) et le troisième (à 25 m) piézomètres présentent des taux de réduction inférieurs, compris entre 5 et 55% pour DCC1.2 et entre - 5% et 35 % pour DCC1.3.

La réduction des SCT dans le DCC1.1 concerne tous les composés individuels suivis (TCE, 2,2-DCE, 1,1-DCE, CV et TCM), qui composent les SC suivis.

La réduction des SCT dans les DCC1.2 et DCC1.3, concerne surtout les premiers de la liste (TCE, 2,2-DCE, 1,1-DCE), avec une augmentation relative des derniers de la liste (CV et TCM). Ceci montre la limitation du traitement due à l'insuffisance en quantité du réducteur, la dithionite, au niveau de DCC1.2 et DCC1.3. Il est possible de conclure que lorsque la dithionite est en abondance la réduction des SCT est efficace.

Ces résultats s'expliquent en grande partie par le choix du dimensionnement, lequel a été mis en place pour examiner les performances, mais aussi les limitations des procédés testés : un puits d'injection par réactif de réduction afin, à la fois, d'évaluer les rendements relatifs à trois possibilités de traitement et de prévenir le recouvrement inter-traitement.

En accord avec le choix du dimensionnement, les résultats obtenus sur la ligne 1 s'expliquent d'abord par l'insuffisance d'un seul injecteur pour couvrir les besoins en dithionite au-delà de 5-10 m. Certes, il y a un effet de réduction sur les SCT, et cela est visible sur les teneurs en composés individuels (TCE, 2,2-DCE, 1,1-DCE, CV et TCM) qui composent les SCT. Les résultats s'expliquent aussi par la dilution du réducteur injecté par l'élargissement de son panache, puisque la vitesse de nappe est supérieure à 40 cm par jour.

Le suivi de l'ion chlorure (et de l'ion sulfate) sert à tracer l'arrivée de la conséquence de l'injection de la dithionite (et non pas de la dithionite en molécule entière) au niveau d'un piézomètre de contrôle et à évaluer l'intensité de l'injection de la dithionite. La variation relative imputable à la déchloration/biodégradation des solvants chlorés est faible et de ce fait difficile à évaluer avec comme seul suivi la teneur en ion chlorure. Son augmentation est en majeure partie imputable aux injections des solutions de dithionite, qui contient du chlorure dans sa formulation.

4.5.2. Ligne 3 : nanofer et dithionite

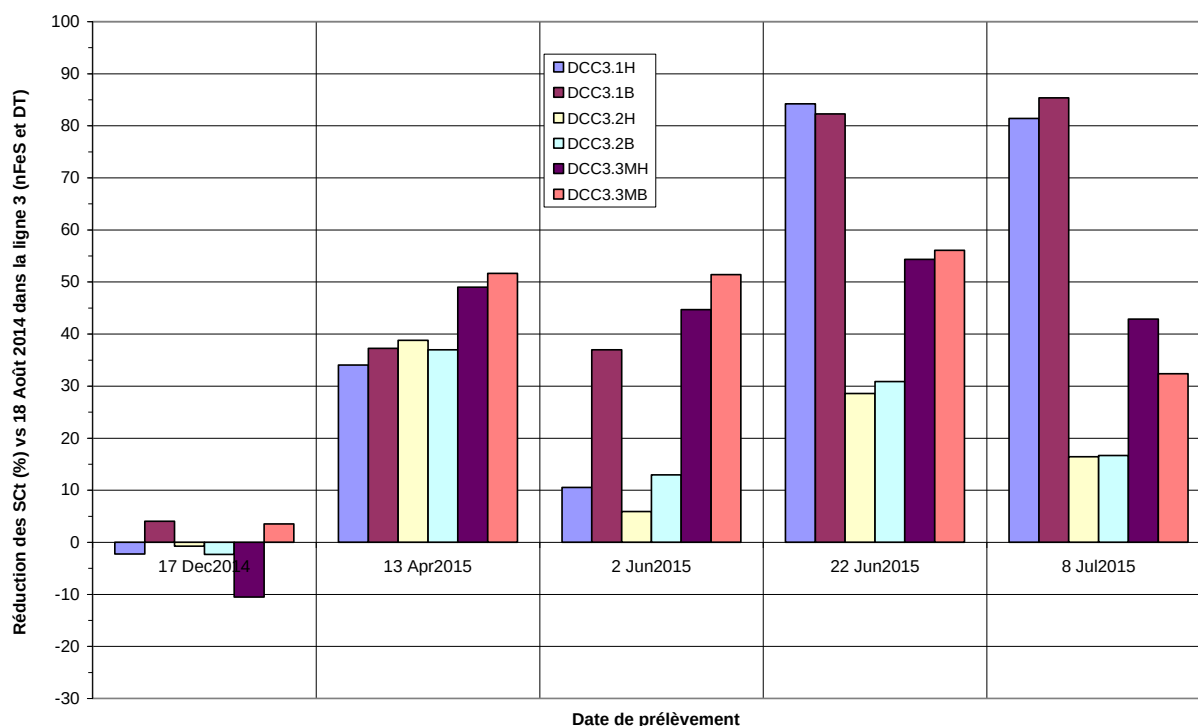


Figure 24 : Pourcentage de réduction des solvants chlorés totaux (SCT) par rapport à la campagne du 18 Août 2014, dans les deux niveaux de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3

L'illustration 26 présente le pourcentage de réduction des teneurs totales en solvants chlorés totaux (SCT) obtenu dans les deux niveaux (haut et bas, H et B) de chaque piézomètre de contrôle (DCC1, DCC2, DCC3) de la ligne 3 par rapport aux résultats acquis au cours de la campagne réalisés en Août 2014. Rappelons que ces taux de réduction sont considérés comme imputables aux injections des solutions de nanofer zérovalent seul, puis complétées par des injections des solutions de dithionite seule. Il est à remarquer que les taux de réduction des SCT sont compris entre 10 et 85% selon la période de prélèvement, le piézomètre de contrôle (distance de celui-ci de l'injecteur) et le niveau (H ou B) dans lequel a été effectué le prélèvement pour l'analyse. Il est incontestable que l'impact est plus fort sur le premier piézomètre de contrôle (DCC3.1) situé à 5 mètres de l'injecteur, avec des taux de réduction compris entre 10 et 85 %. Le second et le troisième piézomètre présentent des taux de réduction inférieurs, compris entre 5 et 30% pour DCC3.2 et entre 32% et 51 % pour DCC3.3.

Evolution globale des paramètres physicochimiques par traçage (logging) des piézomètres les jours de prélèvements.

Il est possible de remarquer les évolutions des cinq paramètres en fonction de la profondeur dans le piézomètre et ainsi voir les éventuels impacts des injections des solutions de nanofer zérovalent seul, suivi d'injection de dithionite sur la conductivité, le pH, le potentiel redox et sur la teneur en oxygène.

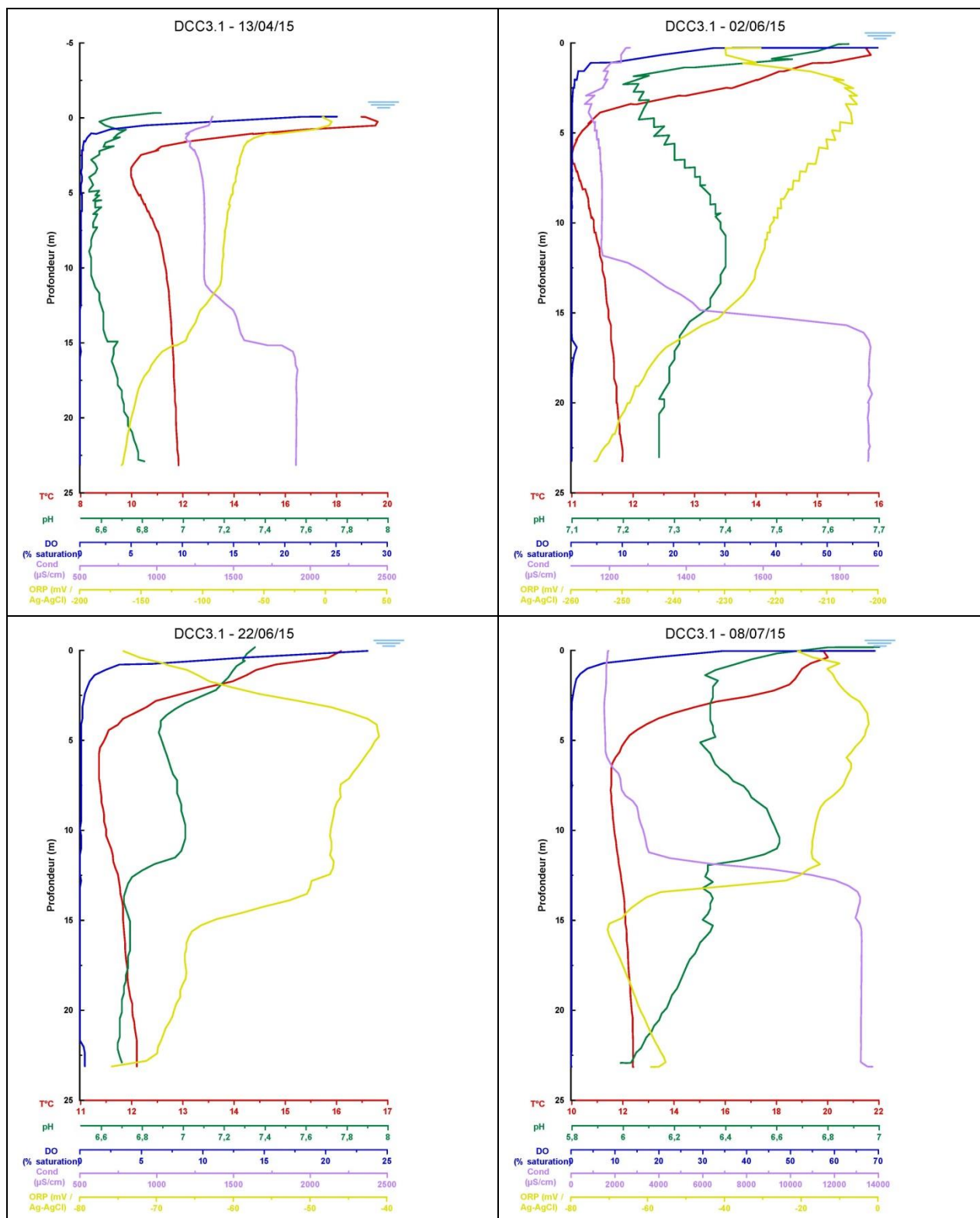


Figure 25 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCC3.1 de la ligne 3, lors des quatre visites en 2015.

Evolution globale de l'alcalinité exprimée en bicarbonate

	Alcalinité exprimée en bicarbonate (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3							
Temps	DCI3H	DCI3B	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	578.4	582.6	587.1	598.6	614.6	625.3	635.2	621.1
17 Dec2014			571.1	568.7	556.5	566.2	602.8	579.7
13 Apr2015			560.0	570.0	570.0	570.0	540.0	550.0
2 Jun2015			541.8	571.1	549.2	500.3	583.3	519.9
22 Jun2015			916.5	868.9	566.2	561.4	571.1	547.9
8 Jul2015			1198.4	1189.8	547.2	554.0	571.1	579.7

Il est à remarquer que la teneur en alcalinité exprimée en bicarbonate, déjà assez élevée (autour de 600 mg/L) diminue un peu comme s'il y avait une dilution, sauf dans le premier piézomètre de contrôle (DCC1.1H&B) où l'augmentation est beaucoup plus imputable aux produits de dégradation de la dithionite qu'à la dégradation des solvants chlorés en CO₂.

Evolution globale en chlorure

	Chlorure (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3							
Temps	DCI3H	DCI3B	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	99.3	251.3	179.7	188.0	229.0	222.0	216.0	225.3
17 Dec2014			238.0	242.0	228.0	242.0	236.0	236.0
13 Apr2015			180.0	170.0	140.0	140.0	160.0	140.0
2 Jun2015			178.0	308.0	274.0	222.0	128.0	194.0
22 Jun2015			500.0	500.0	338.0	378.0	166.0	260.0
8 Jul2015			500.0	500.0	234.0	244.0	152.0	242.0

Il est à remarquer que la teneur en chlorure, déjà assez élevée dans la ligne 3 par rapport à la ligne 1 (entre 67 et 87 mg/L) et à l'AEP de Néry (proche de 15 mg/L), augmente, surtout dans les deux premiers piézomètres de contrôle (DCC3.1 et DCC3.2), mais également légèrement dans le DCC3.3. Ces augmentations sont en majeure partie imputables aux injections des solutions de dithionite, qui contient du chlorure. Ainsi, le suivi de l'ion chlorure sert à tracer l'arrivée de la conséquence de l'injection de la dithionite (et non pas de la dithionite en molécule entière) au niveau d'un piézomètre de contrôle et à évaluer l'intensité de l'injection de la dithionite. La variation relative imputable à la déchloration/biodégradation des solvants chlorés est faible et de ce fait difficile à évaluer.

Ainsi, il est important de remarquer que tous les piézomètres à leurs deux niveaux et à chaque temps de prélèvement ont présenté un teneur en chlorure en augmentation par rapport à celle du 18 Août 2014, sauf le piézomètre DCC3.3 au niveau M.

Evolution globale en TCE

TCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	11000.0	12000.0	10500.0	11000.0	3600.0	4500.0
17 Dec2014	10000.0	9200.0	9500.0	9700.0	1800.0	1400.0
13 Apr2015	6600.0	6200.0	5800.0	5800.0	390.0	580.0
2 Jun2015	8500.0	4000.0	9600.0	8800.0	350.0	420.0
22 Jun2015	1900.0	2100.0	7800.0	7600.0	440.0	740.0
8 Jul2015	2600.0	2200.0	6900.0	6900.0	370.0	720.0

Il est à remarquer que la teneur en TCE, est diminuée partout de 10% jusqu'à 95 %.

Au premier piézomètre de contrôle DCC3.1 elle est diminuée de 20 à 85%. Elleest également diminuée dans le DCC3.2, mais moins fortement (de 10% à 50%). Ces deux premiers piézomètres présentaient des teneurs initiales très fortes, ainsi l'abattement est quantitativement significatif surtout dans le premier piézomètre (DCC3.1).

La teneur en TCE est systématiquement diminuée au piézomètre DCC3.3 (de 85% à 95%). montrant une efficacité très forte de la combinaison nanofer et dithionite. Toutefois, les teneurs en TCE dans ce piézomètre sont très nettement inférieures par rapport aux deux autres.

Il est possible de conclure que lorsque le nanofer et la dithionite sont en abondance la réduction du TCE est efficace et quantitativement significative. En revanche, l'insuffisance de l'un ou de l'autre de deux ingrédients permet la tolérance de fortes concentrations en TCE.

Evolution globale en 1,2-DCE

1,2-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	450.0	410.0	2000.0	1300.0	7800.0	7800.0
17 Dec2014	330.0	430.0	890.0	1200.0	7700.0	7800.0
13 Apr2015	400.0	460.0	800.0	1000.0	4400.0	4400.0
2 Jun2015	1300.0	2800.0	710.0	960.0	3900.0	3800.0
22 Jun2015	180.0	220.0	950.0	1100.0	3700.0	3600.0
8 Jul2015	160.0	190.0	1200.0	1200.0	4400.0	5900.0

Il est à remarquer que la teneur en 1,2-DCE, est diminuée systématiquement excepté au premier piézomètre à la date du 2 juin 2015.

Au premier piézomètre de contrôle DCC3.1 elle est diminuée de 50 à 60%. Elle l'est également diminuée dans le DCC3.2, mais moins fortement (de 10% à 50%). La teneur en 1,2-DCE est systématiquement diminuée au piézomètre DCC3.3 (de 30% à 55%). montrant une efficacité assez forte de la combinaison nanofer et dithionite. Les deux premiers piézomètres présentaient des teneurs initiales plus faibles que le troisième (DCC3.3), ainsi l'abattement même s'il apparaît fort y est quantitativement moins significatif que dans le DCC3.3.

Il est possible de conclure que lorsque le nanofer et dithionite sont en abondance la réduction du 1,2-DCE est efficace et quantitativement significative. En revanche, l'insuffisance de l'un ou de l'autre de deux ingrédients permet la tolérance de fortes concentrations en 1,2-DCE.

Evolution globale en 1,1-DCE

1,1-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	13000.0	12000.0	12700.0	13000.0	8200.0	9900.0
17 Dec2014	15000.0	14000.0	15000.0	15000.0	13000.0	12000.0
13 Apr2015	9000.0	8500.0	8600.0	8900.0	3500.0	3800.0
2 Jun2015	12000.0	8000.0	13000.0	12000.0	4000.0	2600.0
22 Jun2015	1600.0	1800.0	8800.0	8400.0	3200.0	3400.0
8 Jul2015	1500.0	950.0	13000.0	13000.0	4900.0	5800.0

Il est à remarquer que la teneur en 1,1-DCE, est diminuée partout de 0% jusqu'à 95 %.

Au premier piézomètre de contrôle DCC3.1 elle est diminuée de 35 à 85%. Elle l'est également diminuée dans le DCC3.2, mais moins fortement (de 0% à 40%). Au piézomètre DCC3.3 la diminution est de 40% à 75%. Les trois piézomètres présentaient des teneurs initiales très fortes, ainsi l'abattement y est quantitativement significatif surtout dans le premier piézomètre (DCC3.1).

La teneur en 1,1-DCE est systématiquement diminuée, montrant une efficacité très forte de la combinaison nanofer et dithionite. Il est possible de conclure que lorsque le nanofer et dithionite sont en abondance, la réduction du 1,1-DCE est efficace et quantitativement significative. En revanche, l'insuffisance de l'un ou de l'autre de deux ingrédients permet la tolérance de fortes concentrations en 1,1-DCE.

Evolution globale en CV

CV (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 3						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2015	110.0	120.0	150.0	150.0	2700.0	1900.0
17 Dec2014	93.0	100.0	84.0	100.0	2300.0	2300.0
13 Apr2015	34.0	100.0	69.0	74.0	2900.0	2700.0
2 Jun2015	170.0	890.0	200.0	130.0	3600.0	4600.0
22 Jun2015	18.0	19.0	100.0	120.0	2500.0	2500.0
8 Jul2015	18.0	16.0	110.0	110.0	2900.0	3800.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en CV dans ces piézomètres sont plutôt faibles dans les DCC3.1 et DCC3.2 et relativement forte dans le DCC3.3.

Il est à remarquer que la réduction du CV est très importante (jusqu'à 85- 95%) dans le DCC3.1 H&B et jusqu'à 30-40 % dans les piézomètres DCC3.2H&B. L'évolution dans le DCC3.3 se traduit par une diminution faible ou au contraire une augmentation des teneurs en CV. Au regard des fortes teneurs initiales dans le DCC3.3 et le très faible taux de réduction ou de fort taux d'augmentation obtenu, il est clair que la réduction n'a pas eu lieu pour le piézomètre DCC3.3 éloigné de l'injection.

Evolution globale en TCM

TCM (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 1						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2015	800.0	890.0	1000.0	970.0	580.0	680.0
17 Dec2014	860.0	840.0	750.0	840.0	570.0	510.0
13 Apr2015	690.0	660.0	600.0	610.0	330.0	350.0
2 Jun2015	930.0	470.0	940.0	880.0	630.0	430.0
22 Jun2015	190.0	220.0	900.0	790.0	600.0	550.0
8 Jul2015	200.0	190.0	650.0	660.0	510.0	500.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en TCM dans ces piézomètres sont plutôt moyennement fortes dans les DCC3.1, DCC3.2 et DCC3.3.

Il est à remarquer que la réduction du TCM est très importante (jusqu'à 80%) dans le DCC3.1 H&B. Au regard des moyennement fortes teneurs initiales dans le DCC3.1 et le taux de réduction obtenu, il est clair que la réduction est quantitativement significative.

L'évolution sur les deux autres piézomètres DCC3.2H&B et DCC3.3H&B sont bien moindre allant respectivement de 20% à 40 % et de 0 à 30%.

Globalement, même si la réduction reste insuffisante pour les piézomètres éloignés de l'injection, il apparaît que la dithionite et nanofer zérovalent réduisent très significativement le TCM. Le TCM peut s'accumuler ou présenter une très faible réduction dans les zones de faible présence en dithionite et nanofer zérovalent.

Synthèse des résultats sur la ligne 3

Comparativement aux résultats acquis au cours de la campagne réalisés en Août 2014, le pourcentage de réduction des teneurs totales en solvants chlorés (SCT) obtenu dans les deux niveaux (haut et bas, H et B) de chaque piézomètre de contrôle (DCC3.1, DCC3.2, DCC3.3) de la ligne 3 **est très honorable pour le piézomètre de contrôle le plus proche (situé à 5 m de l'injecteur DCI3), le DCC3.1**. Le second (à 10 m) et le troisième (à 25 m) piézomètres présentent des taux de réduction inférieurs, compris entre 5 et 55% pour DCC3.2 et entre 30% et 55 % pour DCC3.3.

L'analyse des teneurs des différents métabolites conforte le résultat général, particulièrement dans le premier piézomètre de contrôle situé à 5 m de l'injecteur, avec un abattement significatif pour chacun des métabolites. En effet, la réduction des SCT dans le DCC3.1 concerne tous les composés individuels suivis (TCE, 2,2-DCE, 1,1-DCE, CV et TCM) qui constituent les métabolites issus du TCE (significativement présent sur le site par rapport au PCE).

Comparativement aux résultats obtenus à partir de dithionite seule, l'accent est à porter sur l'abattement significatif des deux métabolites CV et TCM. Les résultats obtenus permettent de conforter les résultats obtenus en laboratoire relatifs à l'intérêt de l'association dithionite et nanofer zérovalent pour l'abattement d'un large spectre des métabolites issus du TCE.

Malgré un ensemble de résultats particulièrement probants, il n'en demeure pas moins que les résultats montrent aussi un ensemble de limitations particulièrement dans le piézomètre DCC3.3 situé à 25 mètres du piézomètre d'injection DCI3. Ce résultat s'explique d'abord par les difficultés rencontrées pour une injection constante des deux réducteurs.

Il est possible de conclure que l'abondance en nanofer zérovalent et dithionite permet une réduction efficace et quantitativement significative des SC. En accord avec le choix du dimensionnement, les résultats obtenus sur la ligne 3 s'expliquent aussi par l'insuffisance d'un seul injecteur pour couvrir les besoins en réactifs au-delà de 5-10 m. Les résultats s'expliquent aussi par la déplétion du produit de traitement charrié par la nappe sur la longueur étudiée/analysée, déplétion relative à la consommation des réactifs et par l'élargissement du panache, puisque la vitesse de nappe est supérieure à 40 cm par jour.

Outre l'analyse des teneurs en métabolites, soulignons l'intérêt des mesures physico-chimiques réalisées dans les piézomètres de contrôle. Si les mesures du potentiel redox se trouvent erronées tout au long des différentes campagnes de logging menées au cours de l'année 2015 en raison de la lenteur de la mise en équilibre de l'électrode de platine, il n'en demeure pas moins que les mesures de pH, de conductivité et demande en oxygène permettent de conforter les résultats obtenus en laboratoire à savoir le traçage et le maintien de l'intensité de la teneur en dithionite.

Le suivi des ions chlorure et sulfate permet de compléter les analyses de contrôle. Il permet de tracer l'arrivée de la conséquence de l'injection de dithionite au niveau d'un piézomètre de contrôle et de conforter le maintien de l'intensité de l'injection de dithionite. La variation relative imputable à la déchloration/biodégradation des solvants chlorés est faible et de ce fait difficile à évaluer avec comme seul suivi la teneur en ion chlorure. Son augmentation est en majeure partie imputable aux injections des solutions de dithionite, qui contient du chlorure (preuve de l'arrivée de la conséquence de l'injection de la dithionite. L'arrivée d'un panache de sulfate est la preuve d'une arrivée de dithionite oxydée en sulfate jusqu'à ces piézomètres.

4.5.3. Ligne 2 : nanofer seul

Evolution globale des Solvants Chlorés Totaux

L'illustration 28 présente le pourcentage de réduction des teneurs totales en solvants chlorés (solvants chlorés totaux, SCT) obtenu dans les deux niveaux (haut et bas, H et B) de chaque piézomètre de contrôle (DCC2.1, DCC2.2, DCC2.3) de la ligne 2 par rapport aux résultats acquis au cours de la campagne réalisés en Août 2014. Rappelons que ces taux de réductions sont imputables à l'injection type « dirac » de nanofer zérovalent, c'est-à-dire l'injection en une seule fois d'une quantité de fer zérovalent permettant de remplir la colonne d'injection. Cette injection type « dirac » s'apparente à la mise en place d'une barrière verticale se limitant à l'injecteur DCI2 et à son entourage immédiat. L'expérience a constitué à évaluer l'influence ou l'impact de cette barrière de fer zérovalent comme type de traitement.

Il est à remarquer que les taux de réduction des SCT sont compris entre 5 et environ 60% selon le moment du prélèvement, le piézomètre de contrôle (distance de celui-ci de l'injecteur) et le niveau dans celui-ci. Ces réductions sont imputables aux injections des solutions de nanofer zérovalent seul.

Ces résultats s'expliquent en raison de la mise en place de la barrière verticale se limitant au puits d'injection et à son entourage immédiat. Ainsi, les réductions sont plus ou moins importantes en fonction de la progression du nanofer et de ses sous-produits de réduction Fe(II) le long de la ligne 2.

La campagne du 13 avril n'est certainement pas représentative (cf. Annexe 1). Lors des campagnes suivantes (2 juin, 22 juin et 8 juillet), on observe le passage du flux traités à travers cette barrière réactive verticale. Cependant, cette barrière perd rapidement de sa réactivité étant donné que les abattements sont de moins en moins significatifs au niveau du premier puits de contrôle.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au laboratoire, à savoir que, la surface du Fe⁰ peut agir comme catalyseur, lieu des réactions de transfert d'électrons. L'oxydation anoxique de Fe⁰ fournit 2 électrons et génère du Fe(II), réducteur puissant. Par la suite, une partie de la perte de réactivité de Fe⁰ est causée par des effets physico-chimiques comme par exemple, la passivation en raison de la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes d'ions métalliques présents dans les eaux. Si une augmentation des rendements de réaction peut être observée lorsque le Fe⁰ est recouvert d'oxydes de Fe(II), l'accumulation d'oxyde-hydroxyde de Fe(III) se produit à long terme (oxydation du Fe(II) par réaction), ce qui diminue considérablement l'efficacité de Fe⁰ lors des traitements.

L'ensemble des mesures des paramètres physico-chimiques enregistrés au cours des quatre campagnes de terrain réalisées en 2015 permettent de conforter cette hypothèse.

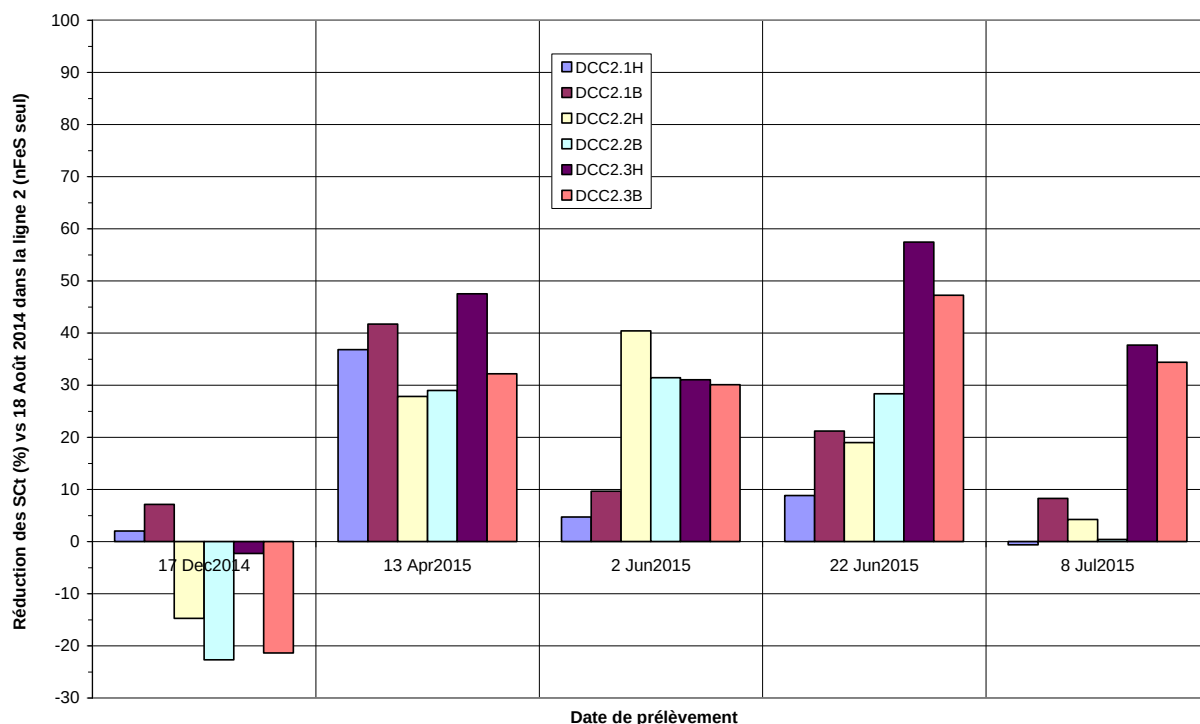


Figure 26 : Pourcentage de réduction des solvants chlorés totaux (SCT) par rapport à la campagne du 18 Août 2014, dans les deux niveaux de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2

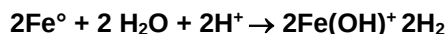
Evolution globale des paramètres physicochimiques par traçage (logging) des piézomètres les jours de prélèvements

L'évolution des paramètres physicochimiques ont été obtenus par traçage (logging) des piézomètres DCC2.1, DCC2.2 et DCC2.3 de la ligne 2, lors des quatre campagnes de prélèvement et de mesures réalisées en 2015.

En accord avec les résultats obtenus au cours de la campagne d'août 2014, la température et la demande en oxygène diminuent en fonction de la profondeur avec des valeurs respectivement proche de 0% et de 11-12°C dès -2.5 m.

Par rapport aux mesures de référence, les mesures de pH et particulièrement celles de la conductivité sont remarquables. En accord avec les mesures réalisées au laboratoire sur des colonnes, l'augmentation de la conductivité traduit la présence des produits de dégradation actifs du fer zérovalent (Fe(0)). Généralement, cette présence se traduit par des valeurs de pH au-delà (légèrement) de la neutralité (7.3-7.6).

Ce phénomène s'explique par l'oxydation des particules de fer en milieu aqueux selon l'équation :



L'analyse des variations de la conductivité au cours du temps dans les trois puits de contrôle laisse supposer à la fois une mobilité certaine des particules à travers les sables du cuiseur le long de la ligne 2 et une large oxydation de la surface des particules injectées. Il s'agit de l'oxydation anoxique de Fe⁰ générant, en solution, la présence de Fe(II).

Par la suite, la diminution de la conductivité peut s'expliquer par une diminution de la réactivité de Fe⁰ et de Fe(II) causée par la passivation des particules en raison de la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de fer (ou d'autres ions métalliques) présents dans les eaux.

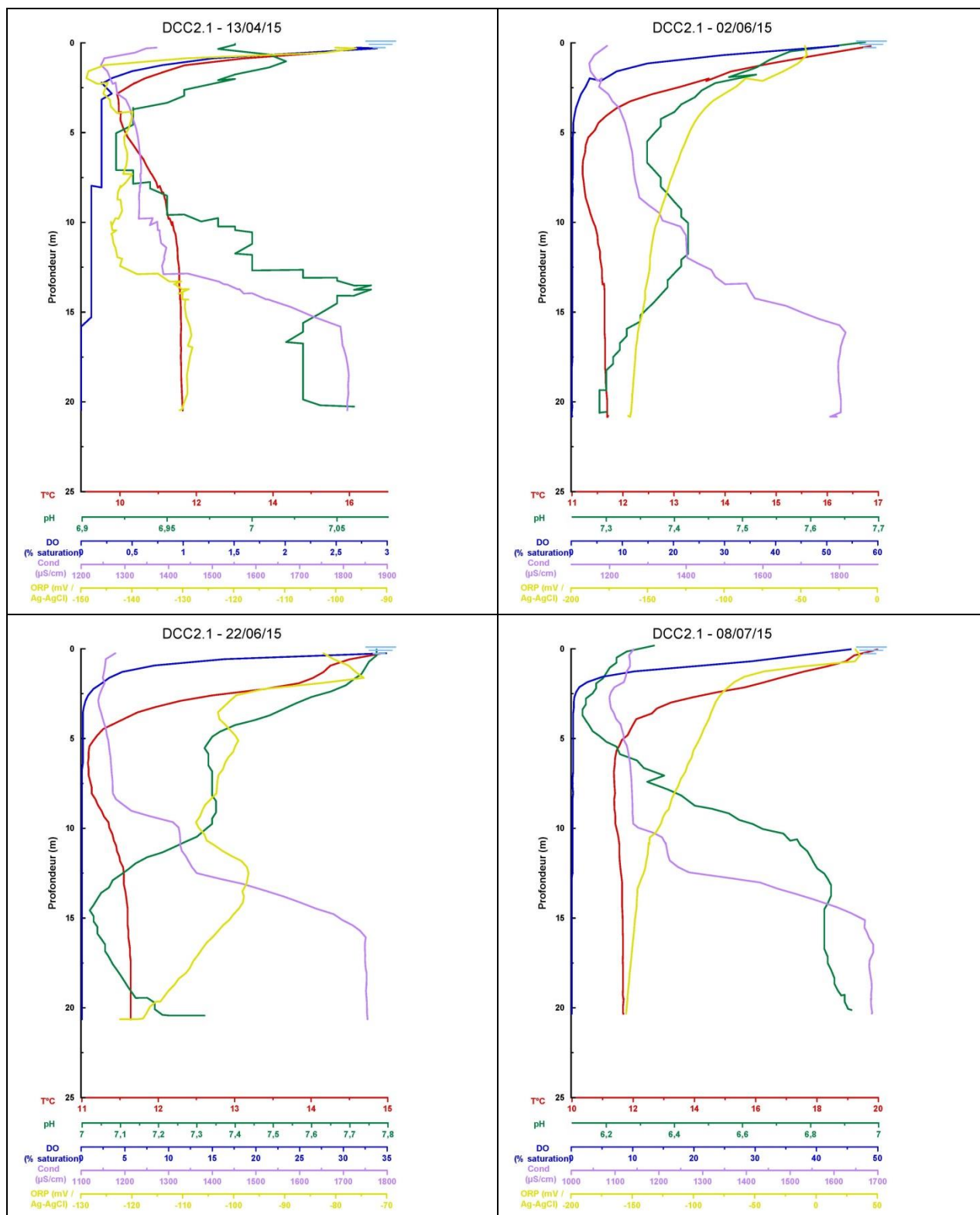


Figure 27 : Evolution des paramètres physicochimiques par traçage (logging) du piézomètre DCC2.1 de la ligne 2, lors des quatre visites en 2015.

Evolution globale en alcalinité exprimée en bicarbonate

Alcalinité exprimée en bicarbonate (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2								
Temps	DCI2H	DCI2B	DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
18 Aou2014	623.7	603.9	623.7	645.1	614.4	619.2	618.6	640.5
17 Dec2014			595.5	563.8	593.1	585.8	549.2	605.3
13 Apr2015			610.0	610.0	600.0	600.0	590.0	570.0
2 Jun2015			615.1	627.3	615.1	595.5	576.0	549.2
22 Jun2015			623.8	619.9	619.9	600.4	576.0	568.7
8 Jul2015			616.3	611.4	613.3	600.4	574.0	562.6

Il est à remarquer que la teneur en alcalinité exprimée en bicarbonate, déjà assez élevée (autour de 600 - 640 mg/L) n'augmente pas, au contraire, elle diminue légèrement, et notamment plus là où elle était plus forte au DCC2.1B et DCC2.3B (les piézomètres les plus anaérobies- naturellement réducteurs). Une hypothèse pour expliquer cette diminution peut être la diminution de l'activité de dégradation bactérienne des composés organiques en CO₂. Cette diminution peut être causée par l'action du nanofer zérovalent (xénobiotique) sur ces bactéries. Les bactéries, dont les genres majoritaires sur ce site sont *Pseudomonas aeruginosa*, *Geobacter*, *Xanthobacteria* et *Desulfovibrio*, nécessitent l'un l'autre pour faire face aux conditions spécifiques imposées. Dans les piézomètres les plus anaérobies, le chlorure de vinyle persistent plus qu'ailleurs, montrant aussi une bio-déchloration réductive et une dégradation anaérobie assez prononcées.

Si les mesures d'alcalinité renseignent principalement sur l'activité bactérienne sur site, l'analyse des teneurs des différents métabolites conforte le résultat général.

Evolution globale en chlorure

Chlorure (en mg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2								
Temps	DCI2H	DCI2B	DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
18 Aou2014	127.0	162.0	237.0	206.0	151.0	152.3	191.0	191.7
17 Dec2014			252.0	226.0	208.0	204.0	208.0	212.0
13 Apr2015			170.0	180.0	160.0	160.0	150.0	160.0
2 Jun2015			182.0	226.0	128.0	146.0	136.0	124.0
22 Jun2015			270.0	226.0	192.0	156.0	174.0	162.0
8 Jul2015			248.0	240.0	194.0	168.0	176.0	170.0

Même si la teneur en chlorure est déjà importante, une augmentation ou une diminution significative apparaît sur certains niveaux de piézomètres.

L'augmentation est due à la déchloration des SC par l'action du nanofer seul. Elle est perceptible plus aux piézomètres DCC2.1 et DCC2.2.

La diminution peut être due à la diminution de l'activité de bio-déchloration des SC. Cette diminution peut être causée par l'action du nanofer (xénobiotique) sur ces bactéries. Les bactéries, dont les genres majoritaires sur ce site sont *Pseudomonas aeruginosa*, *Geobacter*, *Xanthobacteria* et *Desulfovibrio*, nécessitent l'un l'autre pour faire face aux conditions spécifiques imposées. Dans les piézomètres les plus anaérobies, le chlorure de vinyle persistent plus qu'ailleurs, montrant aussi une bio-déchloration réductive et une dégradation anaérobie assez prononcées.

Evolution globale en TCE

TCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2						
Temps	DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
18 Aou2014	5400.0	5700.0	5300.0	3400.0	160.0	140.0
17 Dec2014	4200.0	4500.0	4700.0	4100.0	150.0	140.0
13 Apr2015	2800.0	2300.0	2800.0	2400.0	110.0	88.0
2 Jun2015	4800.0	3900.0	300.0	230.0	140.0	125.0
22 Jun2015	4600.0	3800.0	3400.0	3000.0	160.0	170.0
8 Jul2015	3500.0	3300.0	2500.0	3100.0	220.0	130.0

Il est à remarquer que la teneur en TCE, est beaucoup plus forte au niveau des deux premiers piézomètres de contrôle (DCC2.1 et DCC2.2) par rapport au piézomètre DCC2.3, lequel présente des teneurs importantes en CV.

Les teneurs en TCE diminuent jusqu'à 95 % au premier et second piézomètre. En moyenne la diminution est de l'ordre de 10 à 50% et comme ces piézomètres présentent en valeurs initiales de teneurs importantes, la réduction est quantitativement très significative. En revanche, le piézomètre DCC2.3, voit vers la fin du suivi ses teneurs en TCE parfois augmentées.

Le taux de 95% est obtenu le 2 juin 2015, pour le deuxième piézomètre à ces deux niveaux avec une diminution simultanée des TCE, 1,2-DCE et 1,1-DCE, mais avec une production exceptionnellement forte du CV (1250%). C'est peut-être là, la meilleure illustration de l'action de nanofer zérovalent. Lorsqu'il est présent en abondance la réduction du TCE (et de ses métabolites) est efficace, avec une accumulation en CV. En revanche, l'insuffisance en nanofer zérovalent permet la tolérance de fortes concentrations en TCE.

Evolution globale en 1,2-DCE

1,2-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2						
Temps	DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
18 Aou2014	2900.0	2600.0	3600.0	4800.0	5700.0	5400.0
17 Dec2014	3400.0	2900.0	2600.0	3800.0	5200.0	6200.0
13 Apr2015	1800.0	2300.0	2000.0	2100.0	2800.0	3600.0
2 Jun2015	2400.0	2800.0	2900.0	3300.0	3100.0	3000.0
22 Jun2015	3400.0	2800.0	2800.0	2500.0	2200.0	2700.0
8 Jul2015	3200.0	2900.0	3300.0	2500.0	3300.0	3400.0

Tous les piézomètres présentaient des teneurs initiales (18 Aout 2014) fortes (2600 à 5700 µg/L).

Il est à remarquer que la teneur en 1,2-DCE, est diminuée systématiquement excepté au premier piézomètre à la date du 2 et 22 juin et 8 juillet 2015. C'est très certainement la réduction du TCE qui alimente en 1,2-DCE à ce premier piézomètre. En moyenne la diminution est de l'ordre de 10 à 60% et comme ces piézomètres présentent en valeurs initiales de teneurs importantes, la réduction est quantitativement très significative. En revanche, le piézomètre DCC2.1, voit ses teneurs en 1,2-DCE parfois augmentées de 105 à 115%. C'est peut-être là, encore une illustration de l'action de nanofer. Lorsqu'il est présent en abondance la réduction du 1,2-DCE (et de ses métabolites) est efficace, avec une accumulation en CV. En revanche, l'insuffisance en nanofer permet la tolérance de fortes concentrations en TCE, puis en 1,2-DCE.

Evolution globale en 1,1-DCE

1,1-DCE (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2						
Temps	DCC3.1H	DCC3.1B	DCC3.2H	DCC3.2B	DCC3.3MH	DCC3.3MB
18 Aou2014	13000.0	12000.0	12700.0	13000.0	8200.0	9900.0
17 Dec2014	15000.0	14000.0	15000.0	15000.0	13000.0	12000.0
13 Apr2015	9000.0	8500.0	8600.0	8900.0	3500.0	3800.0
2 Jun2015	12000.0	8000.0	13000.0	12000.0	4000.0	2600.0
22 Jun2015	1600.0	1800.0	8800.0	8400.0	3200.0	3400.0
8 Jul2015	1500.0	950.0	13000.0	13000.0	4900.0	5800.0

Tous les piézomètres présentait des teneurs initiales (18 Aout 2014) fortes (8200 à 13000 µg/L). Le piézomètre le moins riche en 1,1-DCE est très riche en CV (DCC2.3).

Il est à remarquer que la teneur en 1,1-DCE, est diminuée partout de 0% jusqu'à 80 % sauf au premier et second piézomètre en date du 8 juillet 2015 (fin de l'action).

On voit ici, ce qui est la remarque générale pour la réduction des SC : les réductions sont plus ou moins importantes en fonction de la progression du nanofer zérovalent ou ses sous-produits (Fe^{2+}) dans la ligne 2. D'abord, la réduction est moyennement forte (10 à 55%, autour du 13 avril, aux trois piézomètres, puis la réduction décroît au premier piézomètre (DCC2.1) et croît au cours de mois suivants, jusqu'à l'extinction de l'effet par une meilleure réduction au dernier piézomètre (DCC2.3).

En moyenne la diminution est de l'ordre de 50% et comme ces piézomètres présentent en valeurs initiales de teneurs importantes, la réduction est quantitativement très significative.

Evolution globale en CV

CV (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2						
Temps	DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
18 Aou2015	180.0	180.0	280.0	320.0	3700.0	3600.0
17 Dec2014	150.0	130.0	400.0	750.0	4500.0	4200.0
13 Apr2015	87.0	120.0	410.0	540.0	2400.0	3000.0
2 Jun2015	200.0	230.0	3500.0	4000.0	4100.0	4050.0
22 Jun2015	220.0	260.0	740.0	640.0	2400.0	2900.0
8 Jul2015	210.0	200.0	1100.0	800.0	2800.0	3000.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en CV sont plutôt faibles (180 à 320 µg/L) dans les piézomètres DCC3.1 et DCC3.2 et relativement fortes (3650 µg/L) dans le DCC3.3.

Il est à remarquer que le piézomètre le plus touché par le nanofer est la DCC2.1, n'a vu sa teneur baisser en CV qu'en Avril 2015, après sa teneur augmente comme une conséquence de la production de CV par la réduction de ses prédécesseurs SC. Il en est ainsi pour le piézomètre DCC2.2 lequel voit sa teneur augmenter de 150 à 1350%.

Seul le troisième et plus riche voit sa teneur baisser, et comme sa teneur initiale était forte la réduction y est significative, et cela malgré la production simultanée de CV par la réduction de ses prédécesseurs.

Evolution globale en TCM

TCM (en µg/L) dans l'eau prélevée aux deux niveaux (H et B) de chaque piézomètre de contrôle de la ligne 2					
DCC2.1H	DCC2.1B	DCC2.2H	DCC2.2B	DCC2.3H	DCC2.3B
620.0	620.0	490.0	450.0	480.0	470.0
510.0	480.0	430.0	430.0	400.0	400.0
390.0	380.0	330.0	320.0	270.0	330.0
610.0	570.0	480.0	380.0	360.0	300.0
690.0	570.0	480.0	420.0	310.0	370.0
520.0	480.0	400.0	380.0	280.0	300.0

Les teneurs initiales (18 Août 2014) en TCM dans ces piézomètres sont plutôt moyennement fortes (450 à 620 µg/L) dans les DCC1.1, DCC1.2 et DCC1.3.

Il est à remarquer que la réduction du TCM est moyenne (jusqu'à 45%) ce qui fait une réduction quantitativement significative.

Globalement, on ne voit pas ici, le schéma général pour la réduction des SC en fonction de la progression du nanofer zérovalent ou ses sous-produits (Fe^{2+}) dans la ligne 2.

Synthèse des résultats sur la ligne 2

Comparativement aux résultats acquis au cours de la campagne réalisés en Août 2014, le pourcentage de réduction des teneurs totales en solvants chlorés (SCT) obtenu dans les deux niveaux (haut et bas, H et B) de chaque piézomètre de contrôle (DCC2.1, DCC2.2, DCC2.3) de la ligne 2 est mitigé (résultats intermédiaires) pour l'ensemble des piézomètres de contrôle.

En effet, le taux de réduction est moyennement fort de 30 à 45% initialement, autour du 13 avril, dans les trois piézomètres. Si, par la suite, le taux de réduction décroît dans le premier piézomètre (DCC2.1), il croît dans les deux suivants, jusqu'à l'extinction de l'effet par une meilleure réduction au dernier piézomètre (DCC2.3).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au laboratoire, à savoir que, la surface du Fe^0 peut agir comme catalyseur, lieu des réactions de transfert d'électrons. L'oxydation anoxique de Fe^0 fournit 2 électrons et génère du Fe(II) , réducteur puissant. Par la suite, une partie de la perte de réactivité de Fe^0 est causée par des effets physico-chimiques comme par exemple, la passivation en raison de la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes d'ions métalliques présents dans les eaux. Si une augmentation des rendements de réaction peut être observée lorsque le Fe^0 est recouvert d'oxydes de Fe(II) , l'accumulation d'oxyde-hydroxyde de Fe(III) se produit à long terme (oxydation du Fe(II) par réaction), ce qui diminue considérablement l'efficacité de Fe^0 lors des traitements.

L'ensemble des mesures des paramètres physico-chimiques enregistrés au cours des quatre campagnes de terrain réalisées en 2015 permettent de conforter cette hypothèse. Les mesures de conductivité comptent parmi les plus remarquables. Ces mesures restent élevées tout au long de l'année 2015 (> 1500µS/cm) le long de la ligne 2. Elles attestent, par conséquent, la présence des produits de dégradation du fer zérovalent actifs (solubles, Fe(II)). Elles laissent par conséquent supposer à la fois une mobilité certaine des particules à travers les sables du cuisien le long de la ligne 2 et une large oxydation de leur surface : oxydation anoxique de Fe^0 générant, en solution, la présence de Fe(II) . La diminution des valeurs de conductivité dans le temps peut s'expliquer par une diminution de la réactivité de Fe^0 et Fe(II) causée par la passivation et la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de Fe(III) présents dans les eaux.

Lors de l'utilisation de fer zérovalent pour le traitement des solvants chlorés, la mesure sur site de la concentration en chlorure s'avère d'une importance primordiale afin d'envisager les rendements de réaction.

Si les mesures d'alcalinité renseignent principalement sur l'activité bactérienne sur site, l'analyse des teneurs des différents métabolites conforte le résultat général.

Plusieurs exemples ont permis d'illustrer l'action des particules de fer zérovalent sur la réduction du TCE et de ses métabolites. Lorsque les particules sont présentes en abondance, la réduction du TCE (et de ses métabolites) est efficace, avec une accumulation en CV. En revanche, l'insuffisance en nanofer permet la tolérance de fortes concentrations en TCE. De même, lorsqu'il est présent en abondance la réduction du 1,2-DCE (et de ses métabolites) est efficace, avec une accumulation en CV. En revanche, l'insuffisance en nanofer permet la tolérance de fortes concentrations en TCE, puis en 1,2-DCE.

L'utilisation d'une colonne de nanofer zérovalent, faisant état d'une pseudo-barrière verticale de traitement, présente l'avantage de permettre la migration des particules au cours du temps. Elle permet la dégradation d'un large spectre de métabolites du PCE. Néanmoins, outre la diminution de la réactivité du fer zérovalent dans le temps, qui peut être contournée par l'injection de particules fraîchement préparées, l'utilisation de NFZV présente une limitation importante : l'accumulation massive de CV (non dégradé) en solution. Ce traitement se limite à la dégradation des métabolites du TCE jusqu'au CV contrairement à l'utilisation d'un traitement à la dithionite ou à la dithionite combinée au nanofer zérovalent.

4.6. Conclusion sur la réduction sur le site de démonstration

Les résultats de réduction sont conformes aux résultats sur des colonnes et au cahier de charge initial. Il est à noter que le champ d'investigation des résultats est très vaste.

Conclusion sur la réduction globale des SC sur le site de démonstration

En utilisant le seul taux de réduction des SC, il apparaît que la réduction reste honorable, malgré la variation saisonnière de SCT à chaque puits de contrôle, le renouvellement dynamique des SCT, la faible fréquence et intensité des injections, la faible densité des injecteurs.

La réduction serait plus forte si on avait des injecteurs (et des contrôles) plus nombreux, et si les flux de polluant SCT n'étaient pas si continuellement et rapidement renouvelables.

Comparativement, l'ensemble des méthodes de traitement étudiées ont permis de conforter les résultats obtenus au laboratoire et surtout de mettre en évidence, sur le terrain, l'intérêt du traitement alliant dithionite et nanofer zérovalent en vue d'une dégradation totale du TCE et de ses métabolites. Un resserrement des puits d'injection devrait permettre la dégradation totale du (PCE), TCE et de ses métabolites.

Conclusion sur la réduction de certains produits individuels sur le site de démonstration

En analysant la nature et l'abondance relative de chaque composé chloré à chaque prélèvement des résultats extrêmement intéressants apparaissent.

En effet, selon le produit de traitement, le piézomètre (sa distance de l'injecteur) et la profondeur de prélèvement dans celui-ci, et la date du prélèvement, l'abondance relative varie et permet de confirmer ou découvrir des mécanismes de déchloration réductive.

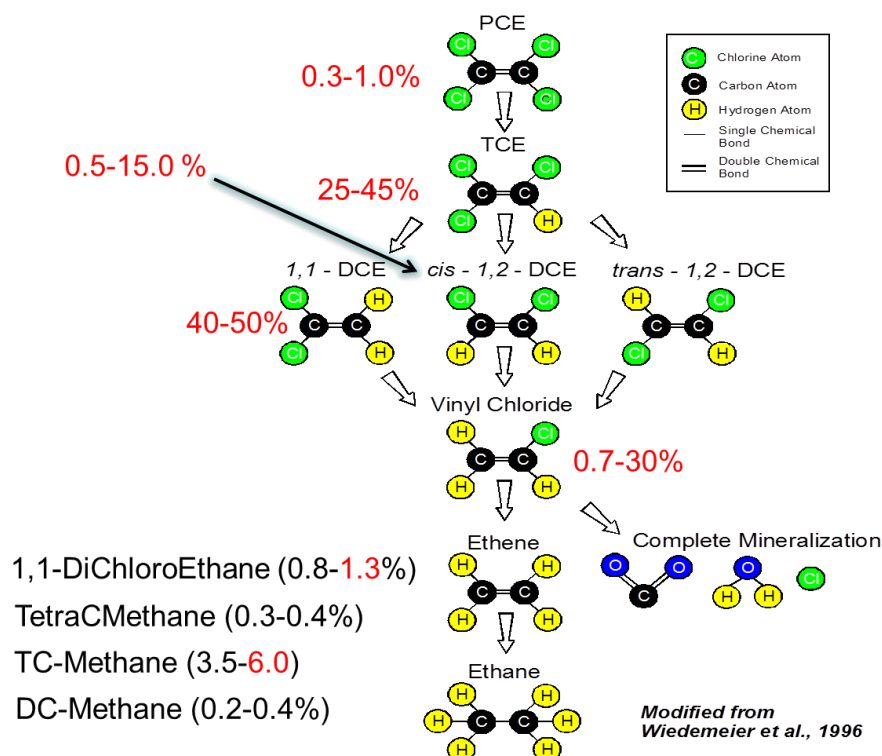


Figure 28 : Schéma de déchloration réductive du PCE et de ses métabolites tel qu'il apparaît dans le projet DECHLORED suivant le positionnement et les conditions qui y règnent. Les % représentent le taux d'abondances

5. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE DE SURVEILLANCE DU PROCEDE DE DEPOLLUTION IN SITU DECHLORED (DELIVRABLE 2)

Une approche expérimentale pour le contrôle du fonctionnement du traitement et pour le suivi de son efficacité dans le pilote de démonstration *in situ* a été nécessairement mise en place. L'objectif premier de cette approche expérimentale a été de déterminer les performances et les limitations du procédé DECHLORED décliné dans ses trois variantes.

Rappelons que dans le guide méthodologique de l'ADEME sur la traitabilité des sols pollués, il est stipulé que la validation de la traitabilité (par exemple, d'une eau souterraine polluée) par une technique doit être vérifiée, en fonction des objectifs fixés, par la comparaison des résultats de caractérisations initiale et finale, soit de la teneur en polluants, soit de leur disponibilité.

L'approche expérimentale adoptée pour DECHLORED est décrite en détail dans ce chapitre.

5.1. Constitution d'un réseau des piézomètres de surveillance multiniveaux

Préalablement au traitement, le pilote *in situ* a été conçu avec 12 piézomètres, dont 3 injecteurs (DCI1, DCI2 et DCI3) et 9 piézomètres de contrôle (DCC1.1, DCC1.2, DCC1.3 ; DCC2.1, DCC2.2, DCC2.3, DCC3.1, DCC3.2 et DCC3.3) afin de pouvoir réaliser trois lignes d'essais distinctes (un injecteur avec ses trois contrôles). Dans la mesure du possible (situation du terrain) le pilote a été orienté approximativement dans le sens de l'écoulement de la nappe.

Les injecteurs ont été conçus pour injecter simultanément à 4 niveaux de profondeur (entre 0 et 23 m). Les piézomètres de contrôles ont été conçus pour des prélèvements multiniveaux, mais seuls deux niveaux ont été prélevés ponctuellement avant et pendant le traitement du pilote de démonstration, sauf dans le cas de traçage multiparamétrique où sont enregistrés les paramètres sur toutes les profondeurs d'un piézomètre de contrôle pendant une certaine durée.

5.2. Constitution d'une méthodologie analytique déployée sur le site.

Cette partie est dédiée à la description générale des procédures de prélèvement d'eau dans les piézomètres *in situ* en vue d'analyses au laboratoire, de mesures et analyses des paramètres non conservatifs de l'eau mises en œuvre *in situ*.

5.2.1. Considérations générales : représentativité physico-chimique des échantillons d'eau

L'échantillonnage du milieu aquatique dans un réseau vise à fournir une information qualitative et quantitative sur la base de mesures et de prélèvements qui doivent refléter au mieux la composition de l'eau à un instant donné. Un certain nombre de phénomènes sont susceptibles de compromettre grandement la qualité et la représentativité des prélèvements et sont regroupés en deux grandes catégories (liste non exhaustive) :

- **causes propres au piézomètre** : liées à la nature des matériaux constitutifs (réactions avec les parois : corrosion, adsorption ou relargage d'éléments, etc.), ou un défaut d'étanchéité de l'ouvrage entraînant une mise en communication de l'eau avec une autre eau ou l'air atmosphérique ou un autre gaz. Le renouvellement de l'eau dans un piézomètre étant souvent lent et/ou partiel, les gaz et les substances dissoutes qu'il contient ont tendance à s'équilibrer avec l'atmosphère, ce qui se traduit par une modification sensible des propriétés physicochimiques de la solution (température, état d'oxygénation et d'oxydo-réduction, précipitation de phases minérales, etc.). Les conditions régnant dans le piézomètre peuvent affecter également de façon substantielle les processus biologiques (activité, diversité, densité de population). La purge ou non du piézomètre fait ainsi partie intégrante des procédures de collecte d'eau afin d'accéder à une fraction d'eau désirée, représentative de la masse d'eau ;
- **causes liées au conditionnement et au mode de conservation des échantillons** : liées, par exemple, à l'utilisation de flaconnage inadapté aux éléments recherchés, à la présence de contamination ou encore à un conditionnement inadaptée (oubli d'acidification, filtration, réfrigération pour le transport, ...).

Les causes de non représentativité sont donc multiples, et constituent, de ce fait, une source d'incertitude importante dont il apparaît difficile de maîtriser toutes les composantes. Il convient ainsi d'adopter une procédure rigoureuse et reproductible adaptable aux différents cas d'études de façon à autoriser l'inter-comparaison des résultats au sein de la période d'investigation.

L'approche méthodologique mis en œuvre s'appuie principalement sur les prescriptions fournies par les normes ou les guides dédiés aux opérations d'échantillonnages, qui sont les suivants :

- le fascicule de documentation FD X31-615 « Qualité du sol – Méthode de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage » (décembre 2000) ;
- les guides FD T90-523-3 « Qualité de l'Eau – Guide de échantillonnage pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Échantillonnage d'eau souterraine » (janvier 2009) ;
- la norme NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau » (juin 2004).

5.2.2. Méthodologie analytique déployée sur le site

Le caractère non conservatif de certains paramètres est lié au fait que ces grandeurs ou espèces chimiques sont sujettes à évoluer, dès lors qu'elles sont mesurées en dehors de leur environnement. Dans le cas d'un prélèvement d'eau souterraine, l'information est altérée dès la mise en contact avec le milieu extérieur, durant le transport, ou encore lors des phases de conditionnement.

De manière générale, pour les missions sur un site, comportant plusieurs points d'intérêt par exemple des piézomètres (points de prélèvements et de mesures), dans le cas de mise en place du procédé DECHLORED, il est recommandé sur chaque point de prélèvement, de procéder comme suit :

- Sur site, effectuer des mesures des paramètres non conservatifs : température, pH, potentiel redox, conductivité, oxygène dissous, alcalinité, chlorure, sulfate, sulfure, sulfite, fer dissous, fer total.

- Sur site, effectuer des prélèvements, en vue d'analyses en laboratoire, de gaz dans des fioles de gaz spécifiques avec établissement si possible du rapport volumique Gaz/Liquide (Gas/Liquid ratio ou GLR). Ceci n'a pas été fait sur le site de Néry-Saintines, parce que l'eau ne contient pas suffisamment de gaz (elle ne bulle pas à son émergence).
- Sur site, effectuer des prélèvements, en vue d'analyses en laboratoire, de liquides pour anions et cations, pour solvants chlorés, pour Carbone Organique Total (COT), pour Carbone Organique Dissous (COD) et éventuellement pour un profil chromatographique des composés organiques totaux.
- Outre les moyens de prélèvements (pompes immergées, packers gonflables directs ou traversants), d'analyses (pHmètres, millivoltmètres, conductimètres, spectrophotomètres, colorimètres, chaînes de titration potentiométrique de terrain, conductivimètres), d'acquisition des données (centrales d'acquisitions, ordinateurs), deux autres moyens ont été mis en œuvre pour le suivi multiparamétrique à différentes profondeurs pour contrôler les injections. En effet, pour suivre l'impact éventuel des injections et la réduction chimique des solvants chlorés, la mise à œuvre d'une sonde multiparamétrique de marque AQUALYSE (pour un traçage durant une quinzaine de minutes pour les 22-23 m de profondeur) et de 6 sondes multiparamétriques de marque SEBA QUALILOG 8 (pour un traçage durant plusieurs jours voire de semaines à un niveau de profondeur dans le piézomètre). L'utilisation de deux sondes multiparamétriques SEBA dans un piézomètre a permis la surveillance de deux niveaux sur une durée longue.
- Sur site l'analyse du chlorure est effectuée par colorimétrie avec les kits Merck Spectroquant 1.14897.0001. Cette analyse vise les évolutions de la teneur en chlorure, produit de déchloration ou provenant de la dithionite qui en contient dans sa formulation. Lors d'une injection de dithionite l'ion chlorure devient le traceur par excellence du passage réducteur de la dithionite.
- Sur site l'analyse du sulfate est effectuée par colorimétrie avec les kits Merck Spectroquant 1.00617.0001, ou 1.14548.0001 ou 1.14564.0001 suivant la teneur en sulfate attendue. La dithionite ($S_2O_6^{2-}$) de sodium lorsqu'elle s'oxyde (en réduisant les solvants chlorés ou autres oxydants sur son passage) elle se convertit en sulfate (SO_4^{2-}). Ainsi, le sulfate devient le traceur par excellence du passage réducteur de la dithionite.
- Sur site l'analyse du fer dissous et fer total est effectuée par colorimétrie avec les kits Merck Spectroquant 1.14761.0002 ou 1.00796.0001 ou en tubes 1.14549.0001 ou 1.14896.0001, suivant la teneur en fer attendue. Le Fe^{2+} , dévoile les conditions anaérobies du milieu souterrain et l'action d'une injection de nanofer zérovalent.
- Sur site l'analyse du sulfure est effectuée par colorimétrie avec les kits Merck Spectroquant 1.14779.0001. Lors d'une injection de dithionite et de nanofer qui se corrode en Fe^{2+} et H_2 , les conditions du milieu étant anaérobie, en présence de sulfate et d'acidité et d'hydrogène, les conditions d'une sulfato-réduction peuvent être réunies et se réaliser comme suit : $SO_4^{2-} + 8H^+ + H_2 \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$. C'est la raison pour laquelle le sulfure est mesuré.

Les principaux paramètres non conservatifs sont présentés ci-dessous :

pH

La mesure du pH renseigne sur le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Étant donné qu'il conditionne la plupart des mécanismes chimiques et biologiques dans les eaux, sa mesure revêt d'une importance capitale à la caractérisation de tout système. La mesure du pH est fondée sur la transformation du signal électrique obtenu par mesure différentielle entre une électrode indicatrice (électrode de verre) et une référence. Ce signal est proportionnel à l'activité des ions H^+ a_H par la relation mathématique suivante (loi de Nernst) :

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_H$$

Où : E : potentiel mesuré ; E₀ : potentiel standard de l'électrode de référence et des solutions internes ; R : constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) ; T : température en Kelvin ; n : charge de l'ion et F : constante de Faraday (96 496 C.mol⁻¹)

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'électrodes combinées associées à des pH-mètres (WTW Multi 3 430) dotés d'une compensation automatique de la pente de l'électrode suivant la température. L'étalonnage des électrodes a été réalisé à l'aide de solutions tampons de faible force ionique < 0,1M, adaptées à celle des milieux examinés.

Avec le pH, il y est aisé de mettre en évidence les conséquences des injections dans le sol au niveau du fluide lors de l'application du procédé DECHLORED. En effet, des évolutions de pH peuvent être induites par les injections de dithionite, laquelle lorsqu'elle s'oxyde (en réduisant les SC ou d'autres oxydants) produit du sulfate et de l'acidité. Une augmentation conséquente du sulfate dans le fluide aura comme corollaire une diminution de l'acidité.

Potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction est une grandeur empirique qui rend compte du pouvoir oxydant ou réducteur d'un milieu, c'est-à-dire de sa tendance relative à gagner ou céder des électrons. Il est mesuré par la différence de potentiel entre une électrode inattaquable de platine et une électrode de référence à potentiel constant (Ag-AgCl, KCl 3 M dans le cadre de cette étude). Par convention, on ramène la valeur de potentiel obtenue par rapport à la demi pile à hydrogène, dont le potentiel d'électrode est fixé à 0 V à l'état standard (P_{H2}=1 atm ; molalité H⁺=1). A cette fin, on applique la relation suivante pour une température donnée :

$$E_H = E_{\text{mesuré}} + E_{\text{référence}} + \Delta E$$

Avec : E_H = potentiel exprimé en V/ENH (électrode normal à hydrogène) ; E_{mesuré} = potentiel mesuré (en V) ; E_{référence} = potentiel de la demi-pile de référence en V/ ENH (en V), corrigé selon la température et la concentration en électrolyte et ΔE = dérive de l'électrode, appréciée au moyen d'une solution de référence (ex : 220 mV/Ag-AgCl à 25 °C).

Par analogie avec la caractérisation de l'acidité d'un milieu, les mesures peuvent aussi être exprimées sous la forme de potentiel d'électron (pe), défini par pe=-log(e-), où (e-) est l'activité de l'électron. Cette grandeur est reliée au potentiel redox par la formule de Nernst :

$$pe = \frac{F}{RT \ln 10} \cdot E_H$$

Avec R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T : température en Kelvin et F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

Une faible valeur de pe renvoie ainsi à une forte activité des électrons, c'est à dire une grande tendance de la solution à céder des protons.

Le potentiel redox est un paramètre essentiel pour suivre le procédé DECHLORED. Ainsi, des évolutions du potentiel redox seront induites par les injections de dithionite (produit très réducteur, redox très négatif), laquelle lorsqu'elle s'oxyde (en réduisant les SC ou d'autres oxydants) produit du sulfate et de l'acidité et le potentiel redox augmente.

Conductivité

La conductivité électrique traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique, du fait de la présence de sels minéraux dissous qui jouent le rôle de conducteur de seconde espèce. La mesure fournit une indication sur la minéralisation globale de la solution (force ionique), même s'il ne s'agit que d'un paramètre non spécifique. Le choix des constantes de cellule a été adapté à la plage de conductivité des eaux souterraines concernées, i.e inférieure à 1 000 μS.cm⁻¹, mais aussi très proche ou supérieure à 10 000 μS.cm⁻¹, lorsque de la dithionite est injectée. Les différentes mesures ont été réalisées à la

température de la prise d'essai et non transposées à une température de référence (25 °C). La conversion en température a été effectuée en ayant recours au système de correction non linéaire décrit par la norme NF EN 27888 ISO 7888 (janvier 94). Compte tenu du fait que ce facteur de correction ne s'applique pas aux solutions étalons de KCl, l'étalonnage ponctuel des sondes a été réalisé à la température de référence de 25 °C, dans une enceinte thermostatée.

La conductivité est un paramètre essentiel pour suivre le procédé DECHLORED, parce que les évolutions de conductivité peuvent être induites par l'injection de la saumure de dithionite de sodium ou de nanofer zérovalent. Les évolutions en teneurs d'ions chlorure, bicarbonate, fer ferreux, sulfate, et sodium, seront en rapport directement avec le procédé DECHLORED.

Oxygène dissous, O₂

La teneur en oxygène dissous d'un milieu aquatique est en liaison étroite avec de nombreux paramètres, à la fois physiques (température, mélange d'eau, etc.), chimiques (salinité, réactions d'oxydation, etc.) et biologiques (respiration aérobie notamment). Cette position centrale dans les processus réactionnels lui confère un intérêt majeur dans l'évaluation de l'état global du milieu aquatique. Il est, à ce titre, couramment utilisé en tant qu'indicateur de la qualité des eaux (estimation du degré de pollution des eaux, diagnostic biologique du milieu). Les mesures d'oxygène dissous ont été effectuées au moyen d'un capteur basé sur une méthode optique, communément référée comme la méthode par luminescence : le capteur possède une couche de luminophore excitée par de courtes impulsions lumineuses (vertes ou bleues), et qui répondent par l'émission d'une lumière fluorescente rouge. Les molécules d'oxygène se combinent avec ces molécules marqueuses et réduisent la lumière fluorescente émise (extinction de luminescence). Cette réduction de fluorescence, tant au niveau de l'intensité que de la durée d'émission, est ainsi inversement proportionnelle à la quantité d'oxygène présent dans l'eau. Les capteurs employés sont de type FDO 925 (WTW).

En présence de dithionite, la teneur en oxygène dissous (mesurée systématiquement sur le site avec une sonde O₂) est nulle. Toute autre valeur en oxygène traduit une non présence de dithionite et/ou des conditions d'oxydation et aérobie très utiles à détecter dans de suivi du procédé DECHLORED.

Dosage de l'alcalinité par potentiométrie

L'alcalinité d'une eau caractérise la capacité d'un système aqueux à résorber des acides forts, du fait de la présence d'espèces basiques susceptibles de réagir avec les protons. Elle caractérise par conséquent son pouvoir tampon, c'est-à-dire, son degré d'inertie lors d'une adjonction d'acide. Elle est habituellement quantifiée par une titration à l'acide, jusqu'à atteindre un pH voisin de 4,5 et s'exprime en milli-équivalent ou millimole de charge protonique. L'alcalinité est un concept complexe, compte tenu de la présence potentielle de couples acido-basiques actifs dans le domaine couvert par la titration, qui entraîne une certaine confusion quant à la contribution des différentes espèces chimiques en présence. Une définition rigoureuse, introduite par Dickson (1981), permet de palier à ce problème via l'introduction d'une constante d'équilibre de référence (pK_{ref}), spécifiant le « niveau zéro de protons », et applicable aux différents couples acido-basiques du système étudié. L'espèce chimique d'un système acido-basique donné qui prédomine à $pH=pK_{ref}$ sera considérée comme le niveau zéro en proton, les acides faibles avec un $pK_A \leq pK_{ref}$ ou $pK_A \geq pK_{ref}$ seront considérés tantôt comme donneurs (contribution négative à l'alcalinité) et tantôt en tant qu'accepteurs de protons (contribution positive à l'alcalinité) respectivement. Cette valeur de pK_{ref} a été fixée arbitrairement par Dickson à 4,5 en condition standard ($T=25\text{ °C}$, $I=0$, $P=1\text{ bar}$) et correspond approximativement au point d'équivalence de l'acide carbonique (point de fin de titration). L'alcalinité totale est ainsi définie comme étant égale à la quantité de protons nécessaire pour neutraliser l'excès d'accepteurs de protons, i.e composés de bases formées à partir d'acides faibles de $pK_A \geq 4,5$, par rapport aux donneurs de protons, i.e les acides caractérisés par un $pK_A \leq 4,5$, par unité de masse. Par ailleurs, la présence de substances organiques dans les eaux naturelles est susceptible de contribuer à une part significative (quelques pourcent) de l'alcalinité puisque celles-ci se comportent généralement comme des acides faibles. L'expression étendue de l'alcalinité (Alk) s'écrit donc :

$$Alk = [HCO_3^-]_t + 2[CO_3^{2-}]_t + [OH^-]_t - [H^+]_t + \sum [Bases\ mineures]_t$$

Avec :

$$[OH^-]_t = [OH^-] + [MgOH^+] + [CaOH^+] + \dots$$

$$[H^+]_t = [H^+] + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] + \dots$$

$$\sum (Bases\ mineures) = [F^-] + [H_2BO_3^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] \\ + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [NH_3] + [Acide\ Organique^-]$$

Dans la littérature, on trouve également des définitions alternatives, établies à partir de la condition d'électroneutralité (Michard, 2002), qui définissent l'alcalinité comme étant la somme des charges des cations inactifs (acides conjugués des bases fortes) tels que Na^+ , Ca^{2+} ..., diminuée de la charge des anions inactifs (bases conjuguées des acides forts) tels que Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Plus généralement, si I^{z+} désigne un ion inactif vis-à-vis des protons de valence z^+ , et $A^{z'+}$, un ion actif de charge z'^+ , on obtient :

$$Alk = \sum_i z_i [I^{z+}] = - \sum_i z'_i [A^{z'+}]$$

Soit :

$$Alk = [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - [NO_3^-] \\ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] + \sum [Bases\ mineures]_t$$

Cette écriture est particulièrement utile pour dégager certaines propriétés conservatives de l'alcalinité. L'alcalinité dans les eaux naturelles est principalement portée par le système carbonate, qui représente le principal couple acido-basique actif en présence. Dans l'eau de mer, il constitue environ 95 % de l'alcalinité de l'eau tandis que les 5 % restant proviennent essentiellement du système borate ($H_4BO_4^-$). Dans les eaux continentales, il est largement prépondérant. Une fraction accessoire peut provenir des systèmes phosphates, silicates et borates dont les proportions varient selon le contexte local (nature géologique des terrains traversés, pollution industrielles ou agricoles, ...etc). Dans la plupart des cas cependant, les bases mineures se retrouvent à des valeurs de concentration inférieures à celle des ions H^+ ou OH^- , ce qui conduit à simplifier l'équation qui devient :

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

De même, en pratique, une simplification couramment admise consiste à négliger la contribution respective des termes $[H^+]$ et $[OH^-]$ qui sont en général largement minoritaires par rapport à la concentration en carbone inorganique dissous dans la gamme de pH considéré.

L'alcalinité possède certaines propriétés qui s'avèrent grandement utiles dans la compréhension et la mise en évidence de différents processus biogéochimiques impliqués dans l'évolution de la qualité des eaux. L'alcalinité est tout d'abord indépendante de la température et de la pression si elle est exprimée en unités massiques. Cette propriété conservative est également valable vis à vis des processus de mélange d'eau (la concentration varie proportionnellement aux variations de volume) ou vis à vis de la dissolution ou du dégazage de CO_2 , tels que montrés explicitement ci-dessous :



On remarque que la concentration des espèces inactives reste inchangée et donc que la réaction n'affecte pas la valeur de l'alcalinité. En revanche, un certain nombre de mécanismes sont susceptibles d'affecter la valeur de ce paramètre, telles que la précipitation ou la dissolution de sels minéraux comme par exemple la calcite :



La dissolution d'une mole de calcite libère une quantité équivalente d'ion inactif Ca^{2+} contribuant ainsi à élever la valeur de l'alcalinité de 2 moles. En revanche, la dissolution d'un minéral comme le gypse (sulfate de calcium hydraté), produisant les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , tous deux inactifs et de charges opposées, ne la modifie pas. Les processus biologiques exercent également un contrôle sur les valeurs d'alcalinité. On citera par exemple les réactions de nitrification, dénitrification, sulfato-réduction, ...

Le dosage est effectué manuellement par titration potentiométrique à l'acide chlorhydrique 0.1N à l'aide d'un titrimètre digital HACH®, permettant de délivrer de très fins volumes d'incrément (1,25 µl). Un volume V d'eau (compris entre 25 et 50 ml, selon la géométrie de la cellule électrochimique) est amené rapidement à un pH voisin de 4,5 puis les mesures sont resserrées au voisinage du saut de potentiel (~ 4,3) jusqu'à un pH d'environ 3,8. La détermination du point équivalent et de la valeur de l'alcalinité correspondante, est déduite de la méthode de Gran. Cette méthode de linéarisation de la fonction reliant le pH au volume d'acide ajouté, permet de déterminer le volume équivalent. La fonction de Gran (1952) est définie par la relation suivante :

$$F(V) = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Avant le point d'équivalence, la quantité de protons en solution, et donc la fonction de Gran, n'augmentent pratiquement pas, du fait de la neutralisation des incréments d'acides par les bases en présence. En revanche, dès que les espèces alcalines se retrouvent entièrement neutralisées (alcalinité nulle), toute adjonction d'acide en excès se traduit par une augmentation équivalente de la quantité de H^+ en solution (proportionnalité entre $F(v)$ et le volume d'acide ajouté). À ce stade, la fonction de Gran tend vers une fonction affine avec une pente correspondant à l'activité des ions H^+ . L'extrapolation de cette portion rectiligne jusqu'à une concentration nulle sur l'axe des abscisses permet de déterminer le volume équivalent (V_{eq}). Ainsi, contrairement aux moyens usuels précédemment cités (méthode par dérivation), qui requièrent une forte densité de points au voisinage du point d'équivalence, cette méthode n'exploite seulement qu'un jeu réduit de données obtenues après le point de fin de titrage, i.e une quinzaine de point de mesure entre pH~4,3 et pH~3,8. Cette méthodologie est donc largement privilégiée dans le cadre des dosages effectués sur le terrain afin de minimiser la durée requise pour chaque opération de dosage. La valeur de l'alcalinité totale, exprimée en millimole par litre de solution, est déterminée à partir du V_{eq} , par la relation suivante :

$$\text{Alk} = \frac{V_{\text{eq}} \cdot [\text{H}^+]}{V_0}$$

Dans certains cas de figure, la valeur de l'alcalinité sera directement assimilée à la concentration en ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-), moyennant certaines approximations qui seront justifiées le cas échéant et exprimée en mg/L de solution.

5.2.3. Méthodologie analytique déployée en laboratoire pour le dosage des espèces conservatives

Des prélèvements d'eaux sont pratiqués *in situ* dans les règles de l'art et les échantillons sont transportés sous réfrigération efficace pour analyse au laboratoire d'analyses LAB du BRGM ou chez la société WESSLING. L'ensemble de ces déterminations nécessite des instruments dédiés et des procédures normatives associées à chacune des déterminations.

Les éléments majeurs, i.e. dont les concentrations excèdent le mg/l, ont été quantifiés par des méthodes spectrométriques (ICP-AES, spectrométrie d'absorption et spectromètre à flux) et chromatographiques. Les éléments traces, caractérisés par des teneurs inférieures au ppm, ont été analysés par spectrométrie de masse (ICP-MS).

L'analyse de la fraction organique dans les eaux ici porte sur les paramètres organiques globaux, tels que le COD (carbone organique dissous), COT (carbone organique total). En laboratoire, les solvants chlorés ont été caractérisés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Lorsque le temps a manqué sur le terrain les espèces alcalinité, sulfate, chlorure et fer dissous et total ont été analysés en laboratoire avec les mêmes techniques que sur le terrain.

5.3. Constitution d'une base de données physicochimiques avant le traitement

Dans le guide de méthodologie de l'ADEME sur la traitabilité des sols pollués, il est stipulé que la validation de la traitabilité (par exemple, d'une eau souterraine polluée) par une technique doit être vérifiée, en fonction des objectifs fixés, par la comparaison des résultats de caractérisations initiale et finale, soit de la teneur en polluants, soit de leur disponibilité.

Sur cette base logique, une campagne complète, via la totalité du réseau des piézomètres et des campagnes plus modérées, via une partie des piézomètres, ont été réalisées préalablement au traitement sur le pilote *in situ*, dans le but d'acquérir des données physicochimiques avant le traitement pour les comparer avec celles de chacune de campagnes réalisées ultérieurement sur le site lorsqu'il était sous traitement.

5.4. Constitution d'une base de données physicochimiques pendant le traitement

Plusieurs campagnes, complètes via la totalité du réseau des piézomètres, et des campagnes plus modérées, via une partie des piézomètres, ont été réalisées pendant le traitement sur le pilote *in situ*, dans le but d'acquérir des données physicochimiques pour les comparer avec celles avant le traitement.

5.5. Emergence prochaine d'une méthodologie de suivi in situ du procédé DECHLORED

Cette partie du travail n'est pas abondamment illustrée parce qu'elle restera non publique et à l'usage exclusif du consortium des partenaires.

C'est le monitoring en ligne qui est la grande particularité de cette méthode de dépollution, le procédé DECHLORED. En effet, des paramètres directement obtenus par capteurs comme le pH, le potentiel redox, la conductivité, la température, l'oxygène et l'ion chlorure ou des paramètres génériques (découlant directement des paramètres mesurés), paraissent potentiellement intéressants à suivre en continu et, avec ce monitoring, il est possible de surveiller l'injection et la dépollution : on pourra avoir prochainement un asservissement du système d'injection.

La maîtrise du dosage en produit injectés sera alors maximale grâce à un automate de traitement. En limitant le monitoring à des paramètres physicochimiques et chimiques essentiels, on réussira à piloter efficacement l'installation. Ce pilote d'injection, qui pourra fonctionner avec un minimum de surveillance par présence humaine sur place, permettra de réaliser, dans le futur, des dépollutions avec un minimum de produit d'injection, une surveillance humaine réduite et une grande efficacité dans le processus de dépollution.

L'innovation consiste en l'application de la chaîne modélisation/produit d'injection/système d'injection/monitoring en ligne qui garantit la réussite d'un traitement optimal et à coûts minimisés.

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr