

Olivier Atteia

CHIMIE ET POLLUTIONS
DES EAUX SOUTERRAINES



Editions
TEC
& **DOC**

Lavoisier

Table des matières

Première partie

Chimie des milieux

Chapitre 1

Les grands processus

| | |
|--|----|
| 1. Cycle de l'eau | 3 |
| 2. Pourquoi l'eau de pluie est-elle acide... ? | 5 |
| 3. ... Et la mer est-elle salée ? | 10 |
| 3.1. Solubilité | 11 |
| 3.2. Utilisations du produit de solubilité | 12 |
| 4. Énergie et vivant | 13 |
| 5. Pollutions, quantités et vecteurs | 15 |

Chapitre 2

Le sol, interface majeure de l'environnement

| | |
|--|----|
| 1. Le matériau de base : les roches et les minéraux en grain | 18 |
| 1.1. Granites et gneiss | 18 |
| 1.2. Basaltes et roches basiques | 18 |
| 1.3. Roches carbonatées | 19 |
| 1.4. Évaporites | 19 |
| 1.5. Molasse, brèches et conglomérats | 19 |
| 1.6. Oxydes et hydroxydes | 19 |
| 2. Grands types de sols | 20 |
| 2.1. Rendzines, ranker, andosols et sols peu développés | 21 |
| 2.2. Sols bruns | 22 |
| 2.3. Podzols | 22 |
| 2.4. Gleys et pseudo-gleys | 22 |
| 2.5. Sols calcaires et calciques | 23 |

| | |
|--|----|
| 2.6. Tourbières | 24 |
| 2.7. Toposéquences | 24 |
| 3. Couleur, texture et structure | 24 |
| 3.1. Couleur | 24 |
| 3.2. Texture | 25 |
| 3.3. Structure | 25 |
| 4. Constituants des sols | 26 |
| 4.1. Argiles | 26 |
| 4.1.1. Briques de base | 27 |
| 4.1.2. Calcul des charges dans les argiles | 27 |
| 4.1.3. Gibbsite et brucite | 28 |
| 4.1.4. Kaolinite et structures similaires | 29 |
| 4.1.5. Minéraux 2:1 : illites, smectites et vermiculites | 29 |
| 4.1.6. Chlorite et interstratifiés | 32 |
| 4.1.7. Sépiolite et palygorskite (attapulgate) | 32 |
| 4.2. Carbone et matière organique | 32 |
| 4.2.1. Origine | 32 |
| 4.2.2. Composition et difficultés d'analyse | 33 |
| 5. Altération et acidification des sols | 35 |
| 5.1. Diagrammes d'équilibres | 35 |
| 5.1.1. Construction des diagrammes d'équilibre | 36 |
| 5.1.2. Utilisation des diagrammes d'équilibre | 38 |
| 5.2. Échange d'ions | 38 |
| 5.3. Acidification et évolution des sols | 41 |
| 6. Activité biologique des sols | 44 |
| 6.1. Distribution des êtres vivants | 44 |
| 6.2. Flux de matière recyclés par la végétation | 46 |
| Références bibliographiques | 48 |

Chapitre 3

Aquifères karstiques

| | |
|---|----|
| 1. Relief karstique | 51 |
| 2. Chimie des eaux | 52 |
| 3. Dissolution des carbonates | 53 |
| 3.1. Système ouvert | 54 |
| 3.2. Système fermé | 55 |
| 3.3. Comparaison des deux systèmes | 55 |
| 4. Précipitation des carbonates, stalactites, stalagmites et sources incrustantes | 57 |
| 5. Réseau karstique et écoulement | 58 |
| 6. Variation de la composition chimique des eaux | 59 |
| 7. Traçage | 60 |
| 8. Comportement lors des crues | 60 |
| 9. Transport de polluants et vulnérabilité | 62 |
| Références bibliographiques | 64 |

Chapitre 4

Aquifères poreux superficiels

| | |
|---|----|
| 1. Écoulement et transport dans les nappes | 67 |
| 1.1. Loi de Darcy | 67 |
| 1.2. Transport | 70 |
| 1.3. Résolution des équations | 72 |
| 1.4. Phase solide et facteur de retard | 77 |
| 1.5. Modèles numériques | 77 |
| 2. Réactions chimiques majeures dans les nappes | 80 |
| 2.1. Les échanges avec les sols | 80 |
| 2.2. Réactions d'oxydoréduction | 81 |
| 2.3. Séquence redox | 81 |
| 2.4. Oxygène | 82 |
| 2.5. Azote | 83 |
| 2.6. Fer | 84 |
| 2.7. Soufre | 85 |
| 2.8. Carbone | 86 |
| 2.9. Hydrogène | 87 |
| 2.10. Séquence redox et concept de PFAE | 88 |
| 2.11. Relations entre réactions redox et acide-base | 89 |
| Références bibliographiques | 91 |

Chapitre 5

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

| | |
|---|-----|
| 1. Hydrodynamique des nappes profondes | 93 |
| 1.1. Confinement et compressibilité | 94 |
| 1.2. Systèmes aquifères multicouches des bassins sédimentaires | 95 |
| 1.3. Des structures géologiques parfois complexes | 96 |
| 1.4. Paléohydrogéologie | 96 |
| 2. Des compositions d'eaux très variées | 97 |
| 3. Processus physicochimiques modifiant la composition de l'eau | 99 |
| 3.1. Mélange d'eaux | 99 |
| 3.2. Diffusion | 100 |
| 3.3. Échange avec les épontes | 102 |
| 3.4. Osmose | 102 |
| 3.5. Équilibres eau-roche | 103 |
| 3.5.1. Indice de saturation | 103 |
| 3.5.2. Minéraux très solubles | 105 |
| 3.5.3. Réactions redox | 106 |
| 3.5.4. Équilibre des carbonates | 106 |
| 3.5.5. Silicates | 108 |
| 3.5.6. Équilibres multiples | 109 |
| 3.5.7. Calcite et dolomite | 109 |
| 3.6. Échange d'ions | 111 |
| 3.7. Éléments traces | 112 |

| | |
|--|-----|
| 4. Utilisation des isotopes | 113 |
| 4.1. Origines des isotopes | 113 |
| 4.2. Datation | 114 |
| 4.3. Isotopes stables d'éléments majeurs | 115 |
| 4.4. Éléments traces et gaz rares | 116 |
| 4.5. Séries radioactives de l'uranium | 117 |
| 5. Application de la géochimie à la gestion des nappes profondes | 117 |
| 5.1. Origine de la salinité | 117 |
| 5.2. Évolution progressive des teneurs | 118 |
| 5.3. Modélisation | 119 |
| 6. Eaux thermales et géothermomètres | 121 |
| Références bibliographiques | 123 |

Deuxième partie

Pollutions diffuses

Chapitre 6

Les polluants – Mode d'apport et de transfert

| | |
|---|-----|
| 1. Classer les pollutions. | 129 |
| 2. Apports atmosphériques | 132 |
| 2.1. Les eaux de pluies à l'intérieur des terres | 132 |
| 2.2. Activités anthropiques | 132 |
| 2.3. Dépôts secs et humides | 134 |
| 2.4. Pluies acides | 135 |
| 3. Notions d'écoulements dans la zone non saturée | 138 |
| 3.1. Dynamique générale de l'eau dans les sols | 138 |
| 3.2. Quelques bases théoriques | 139 |
| 3.2.1. Remontée capillaire | 140 |
| 3.2.2. Relation entre potentiel et teneur en eau | 141 |
| 3.2.3. Conductivité hydraulique et loi d'écoulement | 142 |
| 3.3. Processus à l'échelle d'une parcelle | 144 |
| 3.3.1. Méthodes de mesure | 144 |
| 3.3.2. Infiltration et ressuyage | 146 |
| 3.3.3. Évapotranspiration | 147 |
| 3.3.4. Ruissellement | 148 |
| 4. Modèles numériques | 151 |
| Références bibliographiques | 153 |

Chapitre 7

Nitrates et cycle de l'azote

| | |
|---|-----|
| 1. Rôle des nutriments | 155 |
| 2. Cycle de l'azote | 156 |
| 2.1. Nitrification | 157 |
| 2.2. Dénitrification | 158 |
| 2.3. Minéralisation et réorganisation | 160 |

| | | |
|---|---|-----|
| 3 | 3. Stocks et flux d'azote sur les parcelles agricoles | 162 |
| 3 | 4. Approche à plus grande échelle | 167 |
| 4 | 5. Modèles numériques | 169 |
| 5 | Références bibliographiques | 171 |

Chapitre 8

Pesticides

| | | |
|----|---|-----|
| 18 | 1. Substances, quantités épandues et contaminations des eaux | 173 |
| 19 | 2. Toxicité et valeurs limites | 175 |
| 21 | 3. Un transport facilité vers les eaux de surface et l'atmosphère | 177 |
| 23 | 3.1. Ruissellement | 178 |
| | 3.2. Exemple régional | 179 |
| | 3.3. Volatilisation et « <i>spray-drift</i> » | 180 |
| | 3.4. Modes d'action | 181 |
| | 4. Devenir dans les sols | 182 |
| | 4.1. Sorption | 182 |
| | 4.2. Écoulement préférentiel dans les sols | 183 |
| | 4.3. Dégradation dans le sol | 184 |
| | 4.4. Modélisation | 186 |
| | 5. Estimer le risque pour les eaux souterraines | 189 |
| | 5.1. Substances phares | 189 |
| | 5.2. Quantités de pesticides et paramètres majeurs | 190 |
| | 5.3. Indice global | 191 |
| | 5.4. Transport dans les nappes | 192 |
| | Références bibliographiques | 194 |

Troisième partie

Pollutions ponctuelles

Chapitre 9

Sites pollués – De la toxicité au calcul de risque

| | | |
|-----|--|-----|
| 147 | 1. Toxicité | 199 |
| 148 | 1.1. Toxicité aiguë | 200 |
| 151 | 1.2. Toxicité des substances cancérogènes | 201 |
| 153 | 1.3. Exposition et dose reçue | 203 |
| | 1.4. Calcul du risque | 204 |
| | 1.5. Toxicités spécifiques | 204 |
| | 1.6. Différences entre toxicité et valeurs limites | 205 |
| | 2. Sites pollués | 206 |
| | 3. Différentes approches du risque | 207 |
| | 4. ESR (évaluation simplifiée des risques) | 209 |
| 155 | 4.1. Méthode | 210 |
| 156 | 4.2. Notation | 211 |
| 157 | 4.3. Avantages et limites de la méthode | 212 |

| | |
|---|-----|
| 5. SSL (soil screening levels) | 213 |
| 6. EDR (évaluation détaillée des risques) | 215 |
| Références bibliographiques | 217 |

Chapitre 10

Polluants métalliques et éléments traces

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction | 219 |
| 2. Groupes d'éléments et concentrations moyennes | 220 |
| 3. Origine des métaux | 223 |
| 3.1. Apports atmosphériques | 224 |
| 3.2. Apports provenant de l'épandage agricole | 224 |
| 3.3. Apports d'origine industrielle | 226 |
| 3.4. Modification des cycles biogéochimiques | 226 |
| 3.5. Boues d'épuration | 230 |
| 4. Comportement physicochimique | 231 |
| 4.1. Diagrammes pe-pH | 231 |
| 4.1.1. Intérêt et limites des diagrammes | 232 |
| 4.1.2. Construction des diagrammes pe-pH | 235 |
| 5. Sorption | 239 |
| 6. Complexation | 240 |
| 7. Spécificité de certains métaux | 240 |
| 7.1. Arsenic | 242 |
| 7.2. Chrome | 244 |
| 7.3. Plomb | 245 |
| 7.4. Cuivre | 246 |
| 7.5. Cadmium et zinc | 246 |
| 8. Nappes contaminées | 247 |
| 8.1. Arsenic et chrome | 247 |
| 8.2. Métaux lourds et matière organique | 248 |
| 8.3. Mines acides | 251 |
| Références bibliographiques | 251 |

Chapitre 11

Pollutions organiques

| | |
|--|-----|
| 1. Classification | 255 |
| 1.1. Dérivés pétroliers et BTEX | 256 |
| 1.2. Solvants chlorés | 257 |
| 1.3. Phénols et autres substances organiques | 257 |
| 1.4. HAP, PCB, furanes et dioxines | 257 |
| 2. Propriétés physiques | 258 |
| 2.1. Densité | 260 |
| 2.2. Solubilité | 261 |
| 2.3. Volatilisation | 264 |
| 2.4. Hydrophobicité et sorption | 265 |
| 2.5. Distribution entre phases | 265 |

| | |
|--|-----|
| 3. Développement des panaches de pollution | 267 |
| 3.1. Zone source | 267 |
| 3.2. Forme des panaches, traceurs et retard | 268 |
| 4. Zonage redox | 270 |
| 4.1. Modélisation des réactions redox au sein d'un panache | 272 |
| 4.2. Bilan d'électrons | 273 |
| 4.3. Évolution temporelle | 274 |
| 4.4. Méthode d'investigation | 275 |
| Références bibliographiques | 277 |

Quatrième partie

Approfondissement et applications

Chapitre 12

Législation, prélèvement et analyses

| | |
|--|-----|
| I. La législation française concernant les qualités des eaux | 281 |
| 1.1. Comment est structurée la loi | 281 |
| 1.2. Les domaines d'intervention des différentes lois | 281 |
| 1.3. La loi sur l'eau | 282 |
| 1.3.1. Forages et captages | 283 |
| 1.3.2. Rejets | 283 |
| 1.3.3. Distribution | 284 |
| 1.3.4. Analyse et prélèvement | 284 |
| 1.3.5. Information et actions | 284 |
| 1.4. La loi sur les ICPE | 285 |
| 1.4.1. Infrastructures (art. 4 à 10) | 285 |
| 1.4.2. Contrôle des émissions | 285 |
| 1.4.3. Surveillance | 285 |
| 1.5. Lois sur les déchets | 286 |
| 1.6. Épandage des boues | 287 |
| 1.7. Contrôle des émissions d'origine agricole | 288 |
| 1.8. Organismes de contrôle | 289 |
| 1.9. Situation vis-à-vis des sols pollués | 290 |
| 2. Un prélèvement des eaux adapté | 291 |
| 2.1. Quand et où prélever ? | 291 |
| 2.2. Mesures dans les sols | 294 |
| 2.3. Mesures à effectuer sur site | 295 |
| 2.4. Potentiel redox | 297 |
| 2.5. Particules et filtration | 298 |
| 2.6. Prétraitement des échantillons avant analyse | 298 |
| 3. Qualité analytique | 299 |
| 3.1. Introduction | 299 |

| | |
|--|-----|
| 3.2. Types d'analyses, préparation | 299 |
| 3.3. Qualité d'une analyse | 301 |
| 3.3.1. Limite de détection d'un appareil | 301 |
| 3.3.2. Reproductibilité | 301 |
| 3.3.3. Exactitude | 301 |
| 3.3.4. Standards | 302 |
| 3.3.5. Interférences | 302 |
| 3.3.6. Matrice | 303 |
| 3.3.7. Polluants organiques | 303 |
| Références bibliographiques | 304 |

Chapitre 13

Réhabilitation des sites pollués

| | |
|---|-----|
| 1. Classification des techniques de réhabilitation | 305 |
| 2. Excavation et confinement | 306 |
| 3. Techniques physiques | 307 |
| 4. Traitement sur site | 311 |
| 5. Réactions chimiques <i>in situ</i> | 311 |
| 5.1. Injection de réactifs | 311 |
| 5.2. Barrière réactive | 313 |
| 6. Techniques spécifiques aux métaux | 315 |
| 7. Biodégradation <i>in situ</i> et atténuation naturelle | 317 |
| 7.1. Principe | 317 |
| 7.2. Dégradation des BTEX | 317 |
| 7.3. Dégradation des solvants chlorés | 318 |
| 7.4. Zonage et cinétique mesurées <i>in situ</i> | 319 |
| 7.5. Modélisation | 321 |
| 7.6. Ajouts de réactifs, l'atténuation naturelle « influencée » | 321 |
| 7.7. Limites de la méthode | 322 |
| 7.8. Une méthodologie d'approche de l'atténuation naturelle | 322 |
| Conclusion | 324 |
| Références bibliographiques | 325 |

Chapitre 14

Compléments de chimie

| | |
|--|-----|
| 1. Thermodynamique d'une réaction chimique | 327 |
| 1.1. Combinaison des réactions | 329 |
| 1.2. Relations entre activité et concentration | 329 |
| 2. Échanges entre phases | 330 |
| 2.1. Dissolution et précipitation | 330 |
| 2.2. Équilibre gaz-solution | 332 |
| 2.3. Équilibres avec une phase organique | 333 |
| 3. Acides et bases | 334 |
| 3.1. pH | 335 |
| 3.2. pKa | 335 |
| 3.3. Courbes de titrage | 335 |

| | |
|---|-----|
| 3.4. Calculer le pH de solutions types | 337 |
| 3.5. Carbonates | 339 |
| 3.5.1. Système gaz-liquide | 339 |
| 3.5.2. Équilibres en phase liquide | 340 |
| 3.5.3. Équilibres liquide-solide | 341 |
| 3.5.4. Système ouvert-système fermé | 341 |
| 3.6. Composition de l'eau en système ouvert | 341 |
| 3.6.1. En l'absence de calcite | 342 |
| 3.6.2. En présence de calcite | 343 |
| 3.7. Composition de l'eau en système fermé | 343 |
| 4. Complexation | 345 |
| 5. Réactions d'oxydoréduction | 345 |
| 5.1. Nombre d'oxydation et écriture des réactions | 349 |
| 5.2. Énergie des réactions et potentiel redox | 349 |
| 5.3. Échelle des potentiels | 352 |
| 5.4. pe | 353 |
| 6. Notions de cinétique des réactions | 354 |
| 7. Réactions de surface | 354 |
| 7.1. Complexation | 355 |
| 7.2. Adsorption et pH_{zpc} | 356 |
| 7.3. Types de surfaces | 357 |
| 7.4. Rôle du pH | 358 |
| 7.5. Isothermes | 359 |
| Références bibliographiques | 359 |

Chapitre 15

Modèles géochimiques

| | |
|--|-----|
| 1. Hypothèses de base | 361 |
| 2. Résolution des équations | 362 |
| 3. Méthode de travail | 364 |
| 4. Exemples | 365 |
| 4.1. Complexes | 365 |
| 4.2. Précipitation de calcite, entartrage-incrustation | 366 |
| 4.3. Équilibres multiples et température | 369 |
| 4.4. Géothermomètres | 371 |
| 4.5. Échange d'ions et adsorption | 372 |
| 4.6. Matière organique et séquence redox | 376 |
| 4.7. Dégradation des BTEX | 377 |
| 4.8. Dégradation séquentielle des solvants chlorés | 378 |
| 4.9. Diagrammes pe -pH et modèle géochimique | 381 |
| 4.10. Transport réactif : le cas d'une mine acide | 383 |
| 4.11. Autres potentialités des modèles | 385 |
| Références bibliographiques | 385 |
| Annexes | 387 |
| Index | 391 |

Les ressources souterraines sont soumises à de nombreuses pollutions. Cet ouvrage présente un état des connaissances actuelles indispensables pour comprendre leurs mécanismes et les milieux étudiés.

Il rassemble les bases théoriques permettant d'appréhender le comportement de **polluants tant d'origine agricole** (nitrates et pesticides) **qu'organique** (virus et bactéries) **ou industrielle**.

Il présente diverses méthodes pour les identifier, évaluer **leur concentration, leur origine ou leur devenir**.

Il décrit les **processus géochimiques** à l'œuvre dans chaque milieu naturel (**sols et aquifères**) ainsi que l'influence de la morphologie des sédiments et des écoulements sur ces processus.

Enfin, il présente en détail certains outils nécessaires aux professionnels : bases de la **légalisation**, modes de **prélèvement**, techniques de **réhabilitation**, **modèles** géochimiques, **réactions chimiques** qui adviennent dans le milieu naturel.

Chimie et pollutions des eaux souterraines est un guide pratique :

- Il offre une sélection de faits majeurs favorisant l'acquisition des notions les plus complexes et leur application **sur le terrain**.
- Les nombreuses illustrations, présentant des **exemples réels** ou des vues synthétiques des processus en jeu, facilitent la lecture
- Chaque chapitre éclaire les processus à l'œuvre dans un milieu défini ou face à une pollution type et peut être abordé de façon autonome pour répondre à une question précise.

L'étendue des sujets traités en font un outil de travail unique dans la littérature francophone.

Olivier Atteia est professeur des universités - Institut EGID (environnement, géo-ingénierie et développement), Université Michel de Montaigne Bordeaux 3.

2-7430-0761-3



9 782743 007614