

Barrières Perméables Réactives (BPR)

Retours d'expériences, perspectives d'application et enjeux de recherche pour le traitement des pollutions métalliques
Actualisation de l'état de l'art RECORD 2004



BARRIERES PERMEABLES REACTIVES (BPR) :
RETOURS D'EXPERIENCES, PERSPECTIVES D'APPLICATION
ET ENJEUX DE RECHERCHE POUR LE TRAITEMENT
DES POLLUTIONS METALLIQUES
ACTUALISATION DE L'ETAT DE L'ART
RECORD 2004

RAPPORT FINAL

octobre 2010

S. COLOMBANO, A. ARCHAMBAULT - BRGM

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Barrières Perméables réactives (BPR) : Retours d'expériences, perspectives d'application et enjeux de recherche pour le traitement des pollutions métalliques. Actualisation de l'état de l'art RECORD 2004, 2010, 272 p, n°08-0331/1A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2010

RESUME

Le document présente une synthèse de l'utilisation des Barrières Perméables Réactives (BPR) pour le traitement des métaux et/ou métalloïdes ainsi qu'une analyse des freins limitant le développement de cette méthode de dépollution innovante et les axes de recherche qui permettraient de promouvoir son développement.

L'état des lieux de l'application de la technique BPR pour le traitement des eaux souterraines polluées par des métaux / métalloïdes, montre que cette technique est bien développée aux Etats-Unis, notamment pour le traitement des radionucléides et des drainages miniers acides. En Europe, peu de cas d'applications sont recensés ; cependant les quelques cas d'études existants montrent le succès de cette technique et aussi, parfois, des situations d'échecs.

Les freins principaux au développement de ces BPR sont : les freins structurels à l'innovation, le manque de communications (articles, guides, forum...) et de sites ateliers ainsi que les incertitudes liées au traitement (dimensionnement, conditions d'applications, limites de la techniques, matériaux réactifs, performances à long terme du traitement, coût de construction, d'opération et de maintenance).

Les principaux verrous scientifiques pour ce type de BPR sont le colmatage/décolmatage et le relargage (liés aux conditions hydrogéochimiques mais aussi aux activités hydrobiogéochimiques).

Le besoin de données fiables sur les matériaux utilisables (fer à valence zéro, matériaux végétaux ou minéraux de faibles coûts) sur les performances à moyen et long terme (colmatage, activité bactérienne, relargage) et sur les coûts, est réel.

MOTS CLES

Barrière Perméable Réactive, Pollution, Panache, Métaux, Métalloïdes, Eaux souterraines, Procédé, Traitement *in situ*, Traitement passif

SUMMARY

This document reviews the use of Permeable Reactive Barriers for the treatment of metallic and/or metalloids contamination. It also deals with the analysis of the resistance to the development of that innovative remediation technology and the research priorities that would allow its development.

The overview of the PRB applications for the remediation of metallic-contaminated groundwater shows that this technology is well developed in the US, in particular for the treatment of radionuclides and Acid mine Drainage. In Europe, few cases have been inventoried and the known case studies both illustrate hit and miss.

The main resistance factors to the development of these PRB are in relation with the structural reluctance to innovation, the lack of communication (articles, guidance, forum..) and workshop sites, as well as the uncertainty in relation with the treatment process (design and engineering, implementation conditions, limitations of the technology, reactive fill materials, long-term performance, construction, operating and maintenance costs).

The key scientific difficulties faced by the PRB technology are mainly related the plugging/de-plugging process and the release of contaminants in relation with the hydrogeochemical and the hydrobiogeochemical conditions that prevail at the site.

The need in reliable data is a real issue. It involves data on adapted fill materials (zero valence-iron, biological materials or cost-effective minerals), on medium to long-term hydraulic performance (plugging, bacterial activity, releasing process) as well as on costs aspects.

KEY WORDS

Permeable Reactive Barriers, contamination plume, metallic contamination, groundwater, in-situ remediation technology, passive treatments.

Sommaire

1	Introduction.....	11
1.1	CADRE GENERAL DE L'ETUDE	11
1.2	METHODE DE TRAVAIL.....	11
2	Barrière Perméable Réactive et métaux/metalloïdes	13
2.1	CONCEPTS DE BARRIERE PERMEABLE REACTIVE	13
2.1.1	Définitions.....	13
2.1.2	Différents types de BPR	14
2.1.3	Choix du milieu réactif	15
2.1.4	Les mécanismes de traitement.....	16
2.1.5	Les étapes du dimensionnement de la BPR	18
2.2	IMPLANTATION DES BPR DANS LE MONDE.....	19
2.2.1	Aperçu mondial.....	19
2.2.2	En Europe.....	19
2.2.3	Aux USA.....	19
2.3	UTILISATION DES BPR POUR LE TRAITEMENT DES METAUX ET METALLOIDES.....	20
2.3.1	Contexte et problématiques.....	20
2.3.2	Les réactifs utilisés pour la dépollution des métaux et metalloïdes.....	21
2.4	ASPECTS ECONOMIQUES.....	26
2.4.1	Coûts de dimensionnement et de mise en place de la BPR	26
2.4.2	Coûts d'opération et de maintenance.....	28
2.5	AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES BPR.....	29
3	Analyse critique des recherches publiées, des essais sur site et des retours d'expérience industriels.....	32
3.1	METHODOLOGIE	32
3.2	RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DE L'ARSENIC	32
3.2.1	Comportement de l'arsenic dans les eaux souterraines et élimination	32
3.2.2	Synthèse des retours d'expérience pour le traitement de l'arsenic.....	35
3.2.3	Essais de traitement de l'arsenic par expérimentation pilote, problématique du colmatage du filtre d'alumine activée	36
3.2.4	Essais sur site de traitement de l'arsenic : étude de la fixation de l'arsenic sur du fer à valence zéro et problématique de dimensionnement de la BPR.....	36
3.3	RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DU CHROME	39

3.3.1	Sources de pollution en chrome, propriétés et solutions de traitement par BPR	39
3.3.2	Synthèse des retours d'expérience pour le traitement du chrome	41
3.3.3	Essais expérimentaux du traitement du chrome, par voie biologique	42
3.3.4	Essais sur site de traitement du chrome via le fer à valence zéro	45
3.4	RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DES RADIONUCLEIDES (URANIUM...)	51
3.4.1	Sources de pollution en radionucléides, propriétés et solution de traitement par BPR	51
3.4.2	Synthèse des retours d'expérience pour le traitement des radionucléides	53
3.4.3	Tests en colonne de bio-immobilisation de l'uranium et du technétium	54
3.4.4	Essai expérimental, performance des résines synthétiques	55
3.4.5	Essais sur site de traitement des radionucléides	58
3.5	RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DES DRAINAGES MINIERES ACIDES ET DES POLLUTIONS COMBINEES DE METAUX LOURDS / METALLOÏDES	68
3.5.1	Sources de pollution en métaux/métalloïdes, propriétés et solutions de traitement	68
3.5.2	Synthèse des retours d'expérience pour le traitement des métaux lourds	68
3.5.3	Essai expérimental au laboratoire, problématique de la précipitation et du colmatage	70
3.5.4	Essai expérimental, problématique de la remobilisation des métaux	71
3.5.5	Essai sur site : calcite, compost et limaille de fer (Aznalcóllar, Espagne)	72
3.5.6	Essai sur site : milieux réactifs organiques associé à de la calcite ou à des stériles de chaudière (Shilbottle, Grande Bretagne)	75
4	Identification des principaux verrous et freins scientifiques et techniques expliquant le faible développement industriel	79
4.1	ETAT DES LIEUX ET METHODOLOGIE	79
4.2	FREINS STRUCTURELS A L'INNOVATION	79
4.3	FREINS A LA MISE EN PLACE DE SITES ATELIERS EN FRANCE	81
4.4	FREINS ADMINISTRATIFS ET REGLEMENTAIRES	82
4.4.1	Cadre général de la réglementation en France	82
4.4.2	La circulaire ministérielle du 8 février 2007	82
4.5	FREINS FINANCIERS	83
4.6	FREINS TECHNIQUES A LA MISE EN PLACE DE BPR	83
4.6.1	Incertitudes sur le dimensionnement de la BPR	83
4.6.2	Milieux réactifs et performance à long terme	84
4.6.3	Remobilisation des métaux	85
5	Orientations et axes de recherche adaptés pour permettre l'émergence et le développement des BPR pour les métaux/métalloïdes	87
5.1	CONTEXTE	87

5.2 SUIVI DES SITES PILOTES SUR LE LONG TERME.....	87
5.3 OUTILS DE COMMUNICATION : REDACTION DE GUIDES / OUTILS DE CONCEPTION ET DE SURVEILLANCE DES BPR, FORUM... ..	88
5.3.1 Outils actuels de communication sur les BPR en Europe	88
5.3.2 Guides de conception et de surveillance.....	88
5.3.3 Portail internet de diffusion de l'information.....	89
5.4 ETUDE DES PROBLEMATIQUES HYDROGEOLOGIQUES ET DIMENSIONNEMENT	90
5.5 ETUDES DE PERTES D'EFFICACITE DES FILTRES	90
5.5.1 Suivi de la performance à long terme.....	90
5.5.2 Recherche concernant l'évaluation de la performance à long terme	90
5.5.3 Prétraitements	91
5.6 ETUDE DE LA REGENERATION DES MILIEUX REACTIFS	92
5.7 ETUDE DES MILIEUX REACTIFS ET DE LEURS ASSOCIATIONS.....	92
5.8 ETUDE DE L'ACTIVITE MICROBIENNE	92
6 Conclusions	95

Liste des figures

Figure 1 – Schéma de définition d'une Barrière Perméable Réactive, selon Powell and al., USEPA, 1998.....	13
Figure 2 – Différents types de BPR, selon ITRC, 2005.....	14
Figure 3 – Schéma de principe du procédé panneau-drain® de SOLETANCHE-BACHY.....	15
Figure 4 – Relation générale entre la solubilité des principaux métaux et le pH (ITRC, 2005).....	16
Figure 5 – Section schématique d'une BPR de fer montrant les principaux procédés géochimiques (Roehl, 2004).....	17
Figure 6 – Techniques de traitements in situ des eaux souterraines utilisées aux USA pour la dépollution des sites dits « prioritaires » de 1982 à 2005 (US EPA, 2007).....	20
Figure 7 - Microphotographie électronique du PANSIL, un matériau réactif constitué de sables de quartz recouvert d'un polymère, pour la fixation de l'uranium dans les eaux souterraines (Roehl, 2004 - Bryant et al., 2003).....	24
Figure 8 – Comparaison des coûts de construction et de maintenance de deux techniques de dépollution des eaux souterraines : BPR et « pompage-traitement » (Meggyes et al., 2000).....	29
Figure 9 – Variation de la concentration en arsenic en fonction de la profondeur en septembre 2006 (en bleu) et en juillet 2007 (en rouge), selon Wilkin et al., EPA 2008.....	38
Figure 10 – Figures de corrosions et précipités présents sur les granules de fer, microscopie électronique à balayage, selon Wilkin et al., EPA 2008.....	39
Figure 11 – Schéma des réactions biologiques de réduction du chrome VI.....	42
Figure 12 – Schéma de l'installation (Boni and Sbaffoni, 2008).....	43
Figure 13 – Evolution de la concentration en Cr (VI) (Boni and Sbaffoni, 2008).....	44
Figure 14 – Disposition du panache de pollution en chrome du site de Elizabeth City (Wilkin et al., 2003).....	46
Figure 15 – Concentrations en chrome et pH dans la partie « transect 1 » de la BPR (Wilkin et al., 2003).....	47
Figure 16 : Mise en place de la BPR sur le site de Haardkrom au Danemark (RTDF, 2001).....	50
Figure 17 – Photographie du test en colonne du site de Oak Ridge (Michalsen et al., 2007).....	54
Figure 18 – Schéma de la colonne utilisé (Phillips et al., 2008).....	56
Figure 19 – Evolution des concentrations en entrée et sortie de colonne et de la masse cumulée retenue dans la résine (Phillips et al., 2008).....	57
Figure 20 – Photographies lors de la mise en place du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csöväri et al., 2004).....	59
Figure 21 – Profil transversal du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csöväri et al., 2004).....	60
Figure 22 – Effet de la BPR sur les concentrations en calcium (à gauche) et en uranium (à droite) sur le site de Pécs en Hongrie (Csöväri et al., 2004).....	60
Figure 23 – Composition de la barrière perméable réactive et emplacement des murs imperméables (USDOE, 2006).....	62
Figure 24 – Représentation des courbes d'iso-concentration dans la phase solide : pour l'uranium (mg/kg) (à gauche) et le calcium (g/kg) (à droite) (Morrison, 2003).....	64
Figure 25 – Conductivité hydraulique moyenne par zone de la barrière perméable réactive (USDOE, 2005).....	65
Figure 26 – Schéma de la BPR de Oak Ridge Y12 (FRTR, 2002).....	66
Figure 27 – Synthèse des principales réactions dans le filtre (Courcelles, 2007).....	70
Figure 28 – Variation de la conductivité hydraulique en fonction du volume filtré (Courcelles, 2007).....	71

Figure 29 – Plan schématique de la BPR de type Funnel and Gate d’Aznalcóllar en Espagne (Bolzicco et al., 2001)	73
Figure 30 : Coupe schématique de l’emplacement de la BPR à la base du terril, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005)	76
Figure 31 : Emplacement des deux tronçons de BPR et des trois milieux réactifs, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005)	77

Liste des tableaux

Tableau 1 – Liste des BPR en France	19
Tableau 2 – Principaux réactifs utilisés dans le traitement des métaux et métalloïdes par BPR (EPRI, 2006).....	22
Tableau 3 - Milieux réactifs utilisés pour le traitement des pollutions en arsenic, bore, chrome, sélénium, molybdène et antimoine (EPRI, 2006).....	23
Tableau 4 – Résumé des différentes techniques de construction des BPR (d’après Gavaskar et al., 2000).....	27
Tableau 5 – Comparaison des coûts moyens de quelques matériaux réactifs (Roehl et al., 2005)....	28
Tableau 6 – Coûts des différents matériaux réactifs de fer (Bronstein, 2005).....	28
Tableau 7 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement de l’arsenic via les BPR et sites d’application.....	33
Tableau 8 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement de l’arsenic	35
Tableau 9 – Description du site pilote ASARTO de traitement de l’arsenic par du fer à valence zéro.37	
Tableau 10 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement de l’arsenic via les BPR.....	40
Tableau 11 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement du chrome	41
Tableau 12 – Description du site de Elizabeth City de traitement du chrome par du fer à valence zéro46	
Tableau 13 – Description du site de Kolding de traitement du chrome par du fer à valence zéro	49
Tableau 14 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement des radionucléides via les BPR... 52	
Tableau 15 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement des radionucléides	53
Tableau 16 – Caractéristiques des eaux souterraines du Centre de Recherche In situ de Oak Ridge54	
Tableau 17 – Composition des eaux utilisée pour les tests (Phillips et al., 2008).	56
Tableau 18 – Description du site pilote de Pécs de traitement de l’uranium par du fer à valence zéro58	
Tableau 19 – Description de la BPR du site de Monticello	61
Tableau 20 – Bilan des concentrations en entrée et sortie de la BPR de Monticello pour les principaux polluants (USDOE, 2006).....	63
Tableau 21 – Description de la BPR du site de Y-12 Pathway pour le traitement de l’uranium par du fer à valence zéro	66
Tableau 22 – Description du site de Cañon City, USA de traitement de l’uranium et de molybdène par du fer à valence zéro	67
Tableau 23 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement des pollutions combinées de métaux	69
Tableau 24 – Description du site pilote d’Aznalcóllar (Espagne) pour le traitement d’une pollution acide par un mélange de compost, calcite et limaille de fer.....	72

Tableau 25 – Description de la BPR de l'ancienne houillère de Shilbottle (Grande Bretagne) pour le traitement d'une pollution acide par un mélange de compost, purin et calcite ou stériles de chaudière75

Liste des annexes

Annexe 1 Liste des acronymes utilisés	97
Annexe 2 Références bibliographiques.....	101
Annexe 3 Tableaux des milieux réactifs et des métaux/métalloïdes traités (EPRI, 2006).....	107
Annexe 4 Enquête réalisée auprès des acteurs nationaux en 2009.....	113
Annexe 5 Dimensionnement	117
Annexe 6 Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement de l'arsenic	151
Annexe 7 Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement du chrome	167
Annexe 8 Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement des radionucléides (uranium...)	193
Annexe 9 Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement des drainages miniers acides et des pollutions combinées de métaux lourds	243

1 Introduction

1.1 CADRE GENERAL DE L'ETUDE

Parmi l'ensemble des techniques passives de traitement/restauration des eaux souterraines superficielles polluées, les Barrières Perméables Réactives (BPR) suscitent un intérêt très fort depuis un peu plus de 15 ans. Les premiers ouvrages d'échelle industrielle (Amérique et Europe du Nord) ont été réalisés au début des années 1990.

Consciente de l'intérêt croissant de cette technologie, l'association française d'industriels RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets) a mandaté une première étude en 2004 sur l'état de l'art sur ce sujet. Celle-ci a permis de mettre en évidence que les BPR ont été jusqu'à présent essentiellement dédiées au traitement des solvants chlorés (54 % des réalisations industrielles en Europe) alors que les BPR destinées à traiter les eaux souterraines polluées par les métaux/métalloïdes ne représentent que 7 % des cas rencontrés (source : Etat de l'art sur les Barrières Perméables Réactives (BPR) – Réalisations, expériences, critères décisionnels et perspectives – mars 2004).

L'objectif de l'étude, objet du présent rapport, est d'approfondir les perspectives d'application des BPR pour le traitement de nappes polluées par des métaux et/ou métalloïdes, et acides. Pour se faire, l'étude se déroule de la manière suivante :

- analyse critique des recherches publiées, des essais sur site et des retours d'expérience industriels (paragraphe 2),
- identification des principaux verrous, freins scientifiques et techniques expliquant le faible développement industriel dans ce domaine (paragraphe 3),
- présentation des orientations de recherche les plus adaptées pour permettre l'émergence et le développement de technologies innovantes relatives à ce domaine (paragraphe 4).

1.2 METHODE DE TRAVAIL

Pour la réalisation de cette synthèse, de nombreuses sources de données ont été consultées :

- Bibliographie (publications scientifiques et techniques, brevets, sites internet).
- Consultation directe (centres de recherche, organismes institutionnels, bureaux d'étude et de contrôle, maîtres d'œuvre, clients). Cette démarche de consultation directe n'a concerné que les principaux acteurs nationaux.
- Analyse des principaux projets nationaux et/ou européens en cours.
- Recherche des travaux des réseaux nationaux et/ou européens existants.
- Analyse de l'expérience nord américaine (US-EPA,...).

Les résultats obtenus concernent des domaines scientifiques très variés (hydrogéologie, géochimie, analyses technico-économiques, dimensionnement, axes de recherche...) et un volume important de données a été obtenu, surtout concernant les travaux de recherche aux Etats-Unis. Le présent document ne peut pas faire une synthèse de l'ensemble des sites pour lesquels la technique BPR est appliquée pour la dépollution des métaux/métalloïdes, et de l'ensemble des résultats scientifiques sur site ou au laboratoire (étude des milieux réactifs, taux de précipitation, colmatage ...).

Le présent document synthétise donc les principaux résultats obtenus dans le but de mettre en exergue l'état actuel de la technique BPR pour le traitement des métaux/métalloïdes, les freins au développement de cette technique et les axes de recherche à mettre en œuvre pour permettre son émergence.

Les références bibliographiques et les sites internet consultés sont présentés en Annexe 2.

En parallèle, une enquête a été réalisée auprès de certains prestataires de service et de certains bureaux d'études représentatifs de la profession. Cette enquête, dont le questionnaire est présenté en Annexe 4, a fait l'objet de peu de retour, ce qui témoigne du faible taux d'utilisation de la technique. L'intégration de ces résultats est présentée dans le rapport.

2 Barrière Perméable Réactive et métaux/metalloïdes

2.1 CONCEPTS DE BARRIÈRE PERMEABLE REACTIVE

2.1.1 Définitions

Une Barrière Perméable Réactive (BPR) est une technique de traitement *in situ* des eaux souterraines, elle est définie de la manière suivante en 1998 (Powell and al., USEPA, 1998) :

“An emplacement of reactive materials in the subsurface designed to intercept a contaminant plume, provide a flow path through the reactive media, and transform the contaminant(s) into environmentally acceptable forms to attain remediation concentration goals downgradient of the barrier.”

Le traitement à l'aide de BPR est une technique de traitement passive, qui utilise les écoulements souterrains naturels et ne nécessite pas l'utilisation d'un système de pompage pour la récupération des eaux polluées. La BPR est constituée d'une zone perméable au sein de laquelle s'écoule un panache d'eaux souterraines polluées sous l'action d'un gradient hydraulique naturel. Cette zone perméable est constituée d'un matériau réactif pouvant dégrader, modifier ou adsorber les polluants. La charge polluante présente dans les eaux souterraines en aval de la barrière est abaissée.

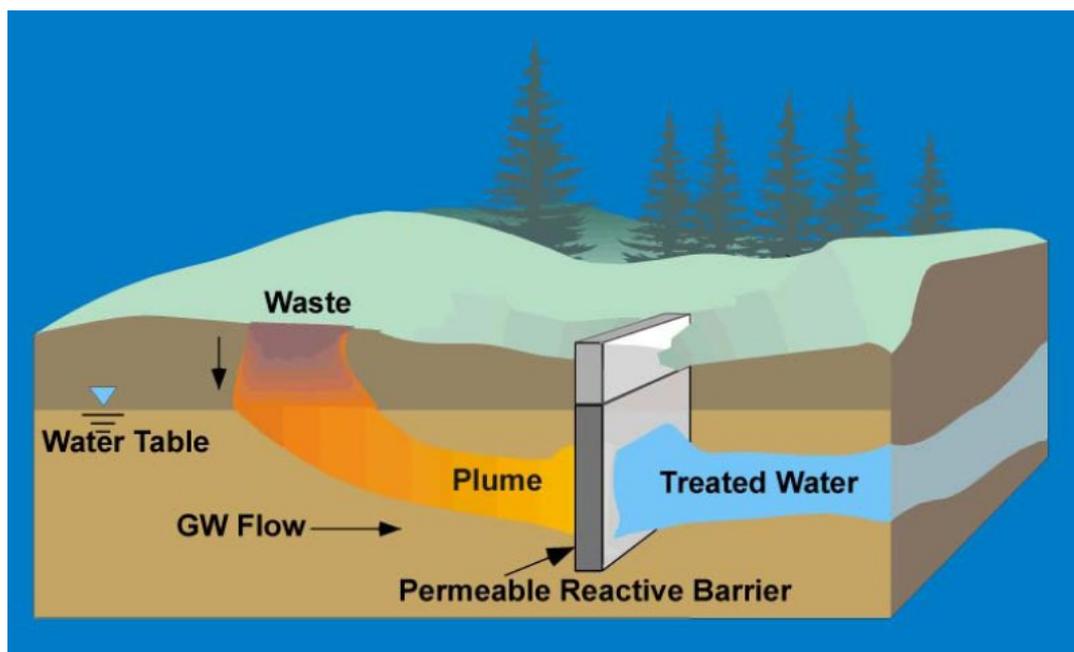


Figure 1 – Schéma de définition d'une Barrière Perméable Réactive, selon Powell and al., USEPA, 1998

Le terme de barrière est utilisé pour illustrer le rôle de barrière vis-à-vis des polluants, mais la BPR n'est pas une barrière au flux d'eau souterraine. Au contraire la BPR doit être plus perméable que le milieu naturel encaissant de manière à ne pas modifier significativement le flux des eaux souterraines.

Le concept de BPR a été développé au début des années 1990 par l'Université de Waterloo, le premier essai pilote a été installé en 1991 à Borden (Ontario) pour le traitement d'un panache de solvants chlorés. Le premier essai à échelle réelle a été installé en 1994 à Sunnyvale en Californie, également pour le traitement de solvants chlorés (Bronstein, 2005).

Initialement, le concept de BPR a donc été testé pour le traitement des pollutions en composés organiques chlorés, à l'aide d'un réactif de granules de fer à valence zéro. Des essais de laboratoire ont d'abord été effectués, suivi de test pilotes puis d'application à des sites pollués. Les composés chlorés sont réduits selon le processus chimique de déchloration réductive : les granules de fer à valence zéro sont thermodynamiquement instables et servent de donneurs d'électrons, permettant de réduire les espèces oxydées.

2.1.2 Différents types de BPR

Les deux principales configurations de BPR sont les suivantes :

- Le système de mur continu ou tranchée continue ou « continuous wall » (Figure 2b) : il s'agit d'un mur perméable et réactif sur toute sa longueur. Cette configuration doit intercepter le panache de pollution sur toute sa section ;
- Le système de « Funnel and Gate » ou porte filtrante (Figure 2a) : cette configuration fait converger le panache de polluant vers des portes, réacteurs de traitement.

La figure 2 illustre d'autres configurations de BPR utilisées actuellement :

- BPR construite par une continuité de puits d'injection de réactif (Figure 2c),
- Cellules réactives constituées par des collecteurs passifs : ces réservoirs à parois étanches contiennent des matériaux réactifs et une ou plusieurs portes (Figure 2d).

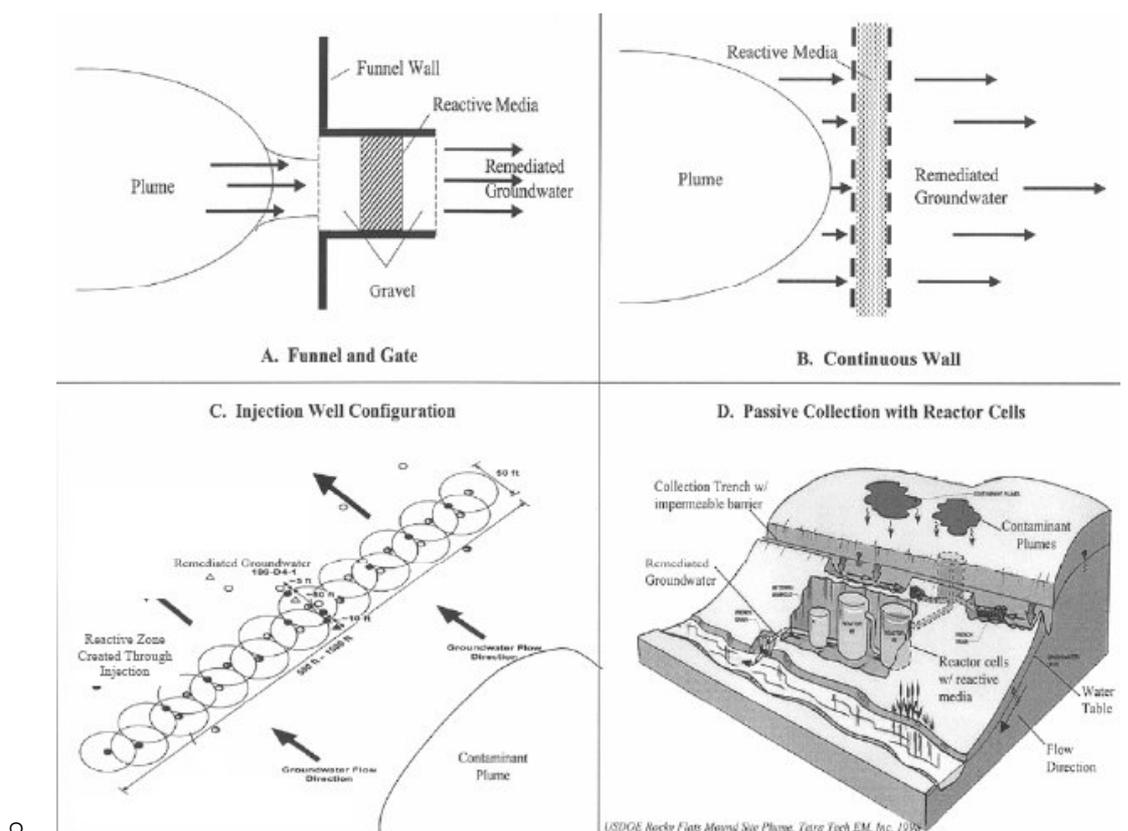


Figure 2 – Différents types de BPR, selon ITRC, 2005

Dans le cadre du développement d'un nouveau procédé de construction de paroi drainante, SOLETANCHE-BACHY a breveté un système de réalisation de portes filtrantes, nommé panneau-drain® (Figure 3). Le principal avantage de cette technique réside dans le fait que les filtres sont constitués de cartouches amovibles remplies de matériau réactif. Grâce à ce procédé, les opérations de maintenance deviennent beaucoup plus simples et ne nécessitent pas le remplacement complet de

la porte filtrante. De plus, les cartouches peuvent être connectées en série ou en parallèle, ce qui permet d'optimiser le temps de contact entre le polluant et le matériau rétenteur de manière à ce que les réactions chimiques soient totales. Enfin, précisons que la possibilité de mettre en place des cartouches de différentes natures permet de traiter plusieurs polluants en même temps (Courcelles, 2007).

Nous notons qu'en France, une grande partie des axes de recherche sur les matériaux réactifs des BPR est mis en œuvre dans le cadre de la technique panneau-drain® de SOLETANCHE-BACHY.

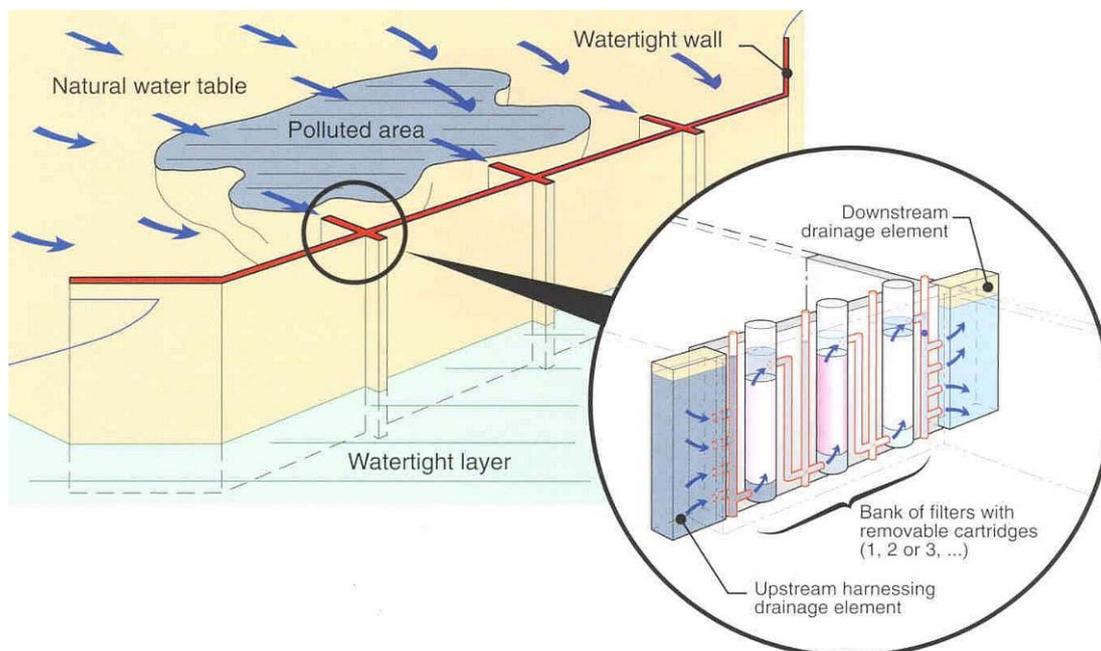


Figure 3 – Schéma de principe du procédé panneau-drain® de SOLETANCHE-BACHY

2.1.3 Choix du milieu réactif

La sélection du ou des matériaux réactifs utilisés dans les BPR dépend du polluant et des mécanismes de fixation de ce polluant (dépollution).

Les principales caractéristiques à prendre en compte pour choisir le milieu réactif de la BPR sont les suivantes (Bronstein, 2005) :

- **Réactivité** : le taux de réaction et la constante d'équilibre du/des polluant(s) avec le matériel réactif sont utilisés pour déterminer le temps de résidence nécessaire, et donc les dimensions de la BPR.
- **Stabilité** : le milieu réactif doit être efficace durant une période suffisante de manière à atteindre les objectifs de dépollution fixés. Une fois qu'il a été mis en place, le milieu réactif est difficile à manipuler en cas de perte d'efficacité (colmatage), de plus ces manipulations supplémentaires entraînent des coûts qui n'avaient pas été prévus (excepté pour les BPR à cartouches remplaçables, type panneau-drain®).
- **Disponibilité et coûts** : Le milieu réactif doit être disponible et à un coût raisonnable pour que la technique reste économiquement avantageuse.
- **Performance hydraulique** : La perméabilité du matériel réactif doit être égale ou supérieure à celle de l'aquifère de manière à minimiser les modifications de l'écoulement.
- **Compatibilité environnementale** : le matériel réactif doit être bien compris de manière à minimiser les interactions avec les eaux souterraines. Des sous-produits indésirables ne doivent pas être créés lors des réactions avec le panache de pollution.

2.1.4 Les mécanismes de traitement

Le milieu réactif de la BPR est à l'origine de un ou plusieurs mécanismes de traitement des eaux souterraines, les quatre procédés basiques, pour le traitement des pollutions inorganiques sont les suivants (ITRC, 2005) :

- Contrôle du pH et précipitation ;
- Oxydo-réduction ;
- Adsorption et échange d'ions ;
- Activation biologique.

L'objectif de base des milieux réactifs des BPR est de dégrader ou d'immobiliser directement le ou les polluants cibles, ou bien de modifier les conditions des eaux souterraines pour détruire ou immobiliser le ou les polluants cibles.

Contrôle du pH et précipitation

Le contrôle du pH permet de jouer sur la mobilité de nombreux polluants et peut être une technique de traitement efficace. La modification du pH est utilisée depuis de nombreuses années pour le traitement des pollutions minières en métaux lourds (drainage acide minier ou DMA) et peut être appliquée au traitement par BPR pour les pollutions métalliques. La solubilité des métaux dépend du pH (Figure 4), du potentiel redox, des concentrations en espèces réactives et des cinétiques de réactions. Dans le cas d'une BPR de fer à valence zéro, la corrosion du fer entraîne la formation de radicaux hydroxyles, l'augmentation du pH et la précipitation de certains composés comme les carbonates. Dans certains cas, cette réaction peut être négative pour l'efficacité du milieu réactif car elle va tendre à colmater la BPR.

Cependant, dans le cas d'une BPR à réactif non ferreux, l'ajout de fer à valence zéro peut permettre de contrôler le pH et les équilibres des carbonates. Certaines conceptions de BPR prennent en compte un prétraitement avec du fer pour protéger la BPR d'intenses minéralisations. Les matériaux qui peuvent être utilisés dans les BPR pour contrôler le pH sont les calcaires, les matériaux à base de chaux, le compost et des matériaux constitués de carbones organiques (ITRC, 2005).

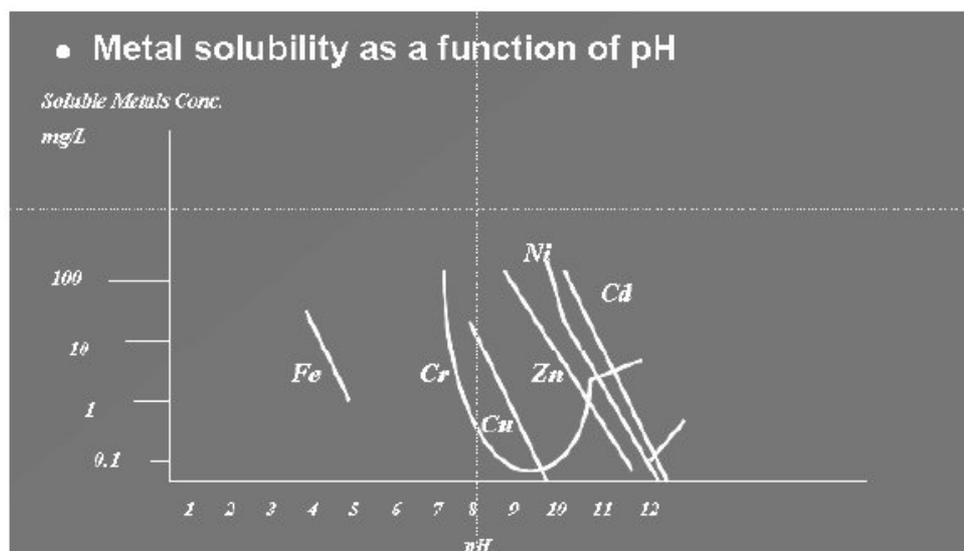


Figure 4 – Relation générale entre la solubilité des principaux métaux et le pH (ITRC, 2005)

Les matériaux à base de calcaire et d'apatite sont également des milieux réactifs utilisés pour les réactions minérales de précipitation des métaux sous forme hydroxydes ou carbonates (Bronstein, 2005).

Oxydo-réduction

Certains atomes comme le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre, le fer ou le manganèse sont des éléments clés des réactions d'oxydo-réduction. La présence de ces éléments dans les eaux peut donc entraîner des réactions d'oxydo-réduction et la transformation chimique des polluants (oxydation, réduction, et éventuellement précipitation). Certaines BPR utilisent l'ajout d'un réducteur (ou d'un oxydant) pour provoquer des réactions d'oxydo-réduction. Cette technique de dépollution est nommée « manipulation redox *in situ* (*in situ redox manipulation*) ».

Les matériaux utilisés pour contrôler les réactions d'oxydo-réduction sont : le fer, le compost, le dithionite de sodium (pour réduire le chrome hexavalent), le sulfure d'hydrogène, l'acétate et de nombreux carbohydrates (ITRC, 2005).

Le fer à valence zéro reste le réducteur le plus utilisé pour le traitement des métaux tels l'uranium ou le chrome. La Figure 5 présente les évolutions chimiques principales liées au mécanisme de réduction pour une BPR de fer à valence zéro (Roehl, 2004).

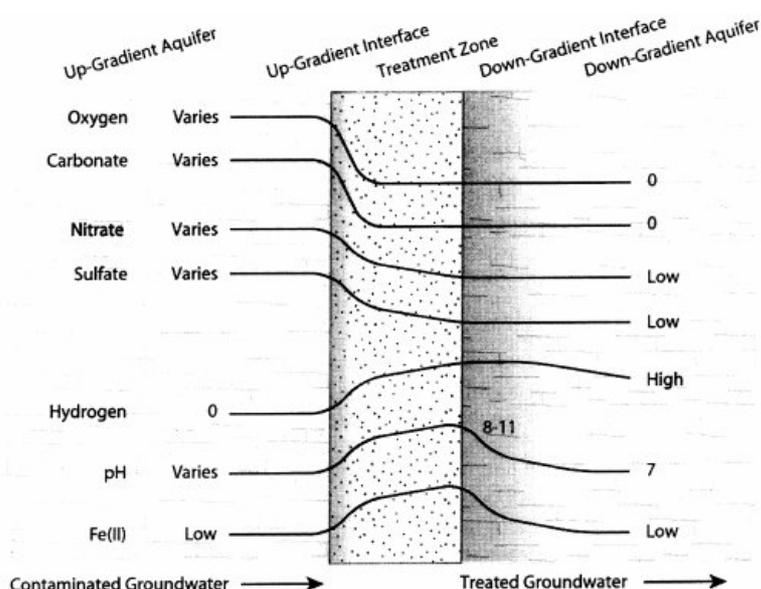


Figure 5 – Section schématique d'une BPR de fer montrant les principaux procédés géochimiques (Roehl, 2004)

La réduction peut être biotique (réalisée par des bactéries sulfato-réductrices par exemple). Dans ce cas, la BPR doit apporter des nutriments pour faire croître la masse bactérienne (matière organique végétale, compost, sciure...). La précipitation a lieu par réduction avec des donneurs d'électrons comme les sulfates dissous. Ce mécanisme est détaillé dans la partie sur l'« activation biologique ».

Adsorption et échange d'ions

Le charbon activé granulaire (*granular activated carbon*), très utilisé en technique de dépollution, a donné des résultats limités pour la technique de BPR (ITRC, 2005). L'utilisation de zéolite pour favoriser les réactions d'échanges d'ions a été un succès pour la dépollution du strontium-90 radioactif dans les eaux souterraines (site de *Chalk River Laboratoire* au Canada et site de *West Valley*, New York aux USA). Les zéolites modifiées par un surfactant ont été utilisées pour favoriser la réduction de certains métaux. Des matériaux argileux ou des oxyhydroxydes peuvent également être utilisés comme milieux d'adsorption.

Les clés de l'utilisation de matériaux d'adsorption dans les BPR sont la sélection de matériaux relativement hydrophobes, insolubles, et maniables. Les matériaux qui sont biodégradables n'ont pas une longévité importante et ceux qui absorbent l'eau peuvent limiter les réactions de surface qui sont à la base de l'adsorption. Les réactions potentielles de désorption ou d'échange d'ions inverse doivent être également considérées dans le choix du matériau. Le remplacement fréquent du matériel doit être pris en compte dans la conception de la BPR.

Les matériaux utilisés pour l'adsorption sont les suivants (liste non exhaustive) : charbon d'os, charbon activé granulaire, composés phosphatés (incluant l'apatite et ses dérivés), zéolites (clinoptilolite), charbon, tourbe, résines synthétiques, autres sources de carbones (sciures de bois...), sable vert de fonderie, etc (ITRC, 2005).

Du fer à valence zéro ou des oxyhydroxydes ferriques peuvent également être utilisés. Dans ce cas, le procédé est souvent accompagné de précipitations (Bronstein, 2005).

La capacité d'adsorption de trois matériaux (fer à valence zéro, phosphates, oxyhydroxydes ferriques) et a été comparée sur le site pilote de *Fry Canyon* à Utah (USA), site présentant une pollution en uranium. L'expérimentation montre que le fer à valence zéro présente les meilleures capacités d'adsorption (Bronstein, 2005).

L'échange d'ions est un procédé réversible pour lequel un ion en solution remplace un ion similaire à la surface d'un solide. La zéolite naturelle est un matériau échangeur d'ions mais il existe également des résines organiques synthétiques échangeuses d'ions. Les zéolites présentent une surface de contact importante facilitant à la fois les échanges d'ions mais également l'adsorption (Bronstein, 2005).

Activation biologique

L'utilisation de réactions biologiques au sein de BPR a été décrite dès 1998 et continue d'être reconnue comme un traitement efficace des eaux souterraines. Les procédés biologiques mettent souvent en jeu différentes étapes pour la réduction ou la destruction d'un polluant. Les principaux avantages des BPR biologiques sont les suivants :

- le processus de dépollution peut s'étendre tout autour de la barrière (et non uniquement limité à la géométrie de la barrière) ;
- la BPR biologique peut traiter un panache de divers polluants de caractéristiques chimiques différentes.

Les matériaux utilisés dans les BPR biologiques sont les suivants (sans prendre en compte les techniques d'injection directe de micro-organismes) : composés solides libérant de l'oxygène ou de l'hydrogène, sources gazeuses d'oxygène ou d'hydrogène, sources de carbone solides ou liquides (sciure de bois...), compost, carbone organique granulaire, etc (ITRC, 2005).

2.1.5 Les étapes du dimensionnement de la BPR

Des investigations doivent être réalisées pour définir les caractéristiques de la pollution et des eaux souterraines. Les paramètres cruciaux sont les propriétés hydrauliques, le type et la concentration des polluants, la masse totale de polluants et la composition géochimique des eaux souterraines (Roehl, 2004).

Les études de faisabilité doivent nécessairement prendre en compte les étapes suivantes :

- choix de la méthode de dépollution (mécanisme de fixation/dégradation du polluant) et milieu réactif ;
- expérimentation « batch tests » et/ou tests en colonne (et autres études permettant de déterminer quantitativement le taux de dépollution) ;
- estimation du temps de résidence ;
- calcul de l'épaisseur de la zone réactive.

Le test de « traitabilité » en laboratoire est essentiel car il évalue l'efficacité du milieu réactif dans un environnement hydrogéologique et hydrogéochimique comparable au site pollué. Des facteurs comme le pH, Eh, la concentration en ions peuvent affecter l'efficacité des milieux réactifs (effets de compétition entre ions, conditions oxydo-réductrices...) ainsi que le taux de colmatage du matériau par réaction avec les ions naturels des eaux souterraines (EPRI, 2006). Il est donc essentiel de procéder à des essais en laboratoire avant de dimensionner la BPR.

2.2 IMPLANTATION DES BPR DANS LE MONDE

2.2.1 Aperçu mondial

En 2002, 94 sites équipés d'une ou plusieurs BPR étaient recensés dans le monde, dont 75 sites recensés en Europe, aux Etats-Unis et au Canada (Courcelles, 2007). En ce qui concerne la nature des polluants traités, il s'agissait principalement de solvants chlorés (56% des cas), de métaux (22%) et d'hydrocarbures aromatiques (12%).

En 2005, environ 120 BPR à réactif de fer sont présentes dans le monde, dont 83 sont utilisées sur site réel (ITRC, 2005).

En 2008, plus de 200 mises en place de BPR ont montré que cette technologie peut être économiquement avantageuse et techniquement efficace pour traiter une grande variété de polluants (Wilkin and al., EPA 2008).

2.2.2 En Europe

Sur les 23 sites de traitement par BPR recensés en Europe en 2002 (Courcelles, 2007), la majorité (9) sont recensés en Allemagne et seulement 3 en France.

Les 3 sites recensés en France sont détaillés dans le Tableau 1, une seule BPR concerne le traitement spécifique des métaux, il s'agit de la BPR de Neuville-en-Ferrain qui traite le chrome VI.

Ville	Site	Operateur	Polluants	Type de barrière	Réactif	Année de mise en fonctionnement
Neuville en Ferrain	A22	Solétanche Bachy	Chrome VI	Tranchée continue	Granules Ecosol	1994
Auby	Cokerie	Solétanche Bachy	HAP	Panneau-drain	Charbon actif	1998
Brest	Lagune de déballastage	Solétanche Bachy	HCT+phénols+métaux lourds	Portes filtrantes	Charbon actif	2002

Tableau 1 – Liste des BPR en France

En Europe, le premier projet a été développé en 1994 (A22 en France) pour la dépollution du chrome VI. De nombreux projets de BPR ont été développés en Allemagne à partir de 1998, mais la plupart concernent le traitement de pollutions organiques.

Actuellement en Europe, et principalement en Allemagne, les BPR relatives au traitement des eaux souillées par les métaux/métalloïdes sont essentiellement au stade pilote et de R&D.

2.2.3 Aux USA

C'est aux USA que la technique de traitement des eaux souterraines par BPR s'est développée au milieu des années 1990, principalement avec les travaux de diverses organisations gouvernementales, comme l'US EPA.

En 2007 (US EPA, 2007), les techniques de dépollution les plus utilisées aux USA pour les sites dits « prioritaires » (National Priorities List Sites) sont, pour le traitement *in situ* des eaux souterraines, les suivantes : « air sparging », bioremédiation, traitement chimique, BPR et extraction multi-phases.

Sur un nombre total de projets de dépollution de 254 (années 1982 à 2005), 9% des projets sont réalisés à l'aide de BPR (soit 24 projets). Plus de la moitié des projets de dépollution des eaux souterraines *in situ* utilisent les techniques de bioremédiation (28%) et de « air sparging » (29%).

La dépollution *in situ* des eaux souterraines des métaux et métalloïdes est principalement réalisée à l'aide des techniques de traitements chimiques et de BPR. Sur 24 projets de traitement par BPR, 6 projets (25%) concernent le traitement des métaux et métalloïdes (Figure 6).

Pour les sites dits « prioritaires » aux USA, le premier essai de BPR a été mis en place en 1992 sur le site de Tonolli Corp (US EPA, 2007).

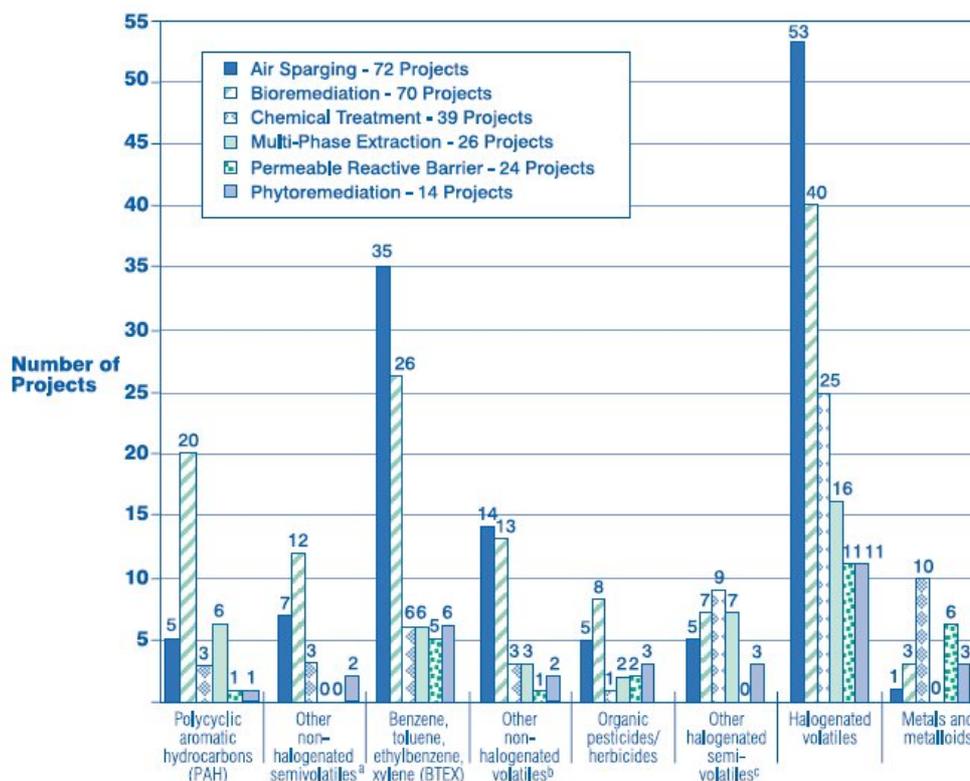


Figure 6 – Techniques de traitements *in situ* des eaux souterraines utilisées aux USA pour la dépollution des sites dits « prioritaires » de 1982 à 2005 (US EPA, 2007)

2.3 UTILISATION DES BPR POUR LE TRAITEMENT DES METAUX ET METALLOIDES

2.3.1 Contexte et problématiques

Peu d'études de cas présentant l'évaluation des performances des BPR sont disponibles, en particulier pour les performances liées au traitement de certains métaux et pour des conditions hydrogéologiques complexes (Wilkin and al., EPA 2008).

Dans certains cas d'études, le traitement par BPR n'a pas donné les résultats escomptés suite aux essais de laboratoire. C'est le cas du site de Cañon City aux USA pour la dépollution de l'uranium et du molybdène par une BPR à réactif de fer à la valence zéro (EPRI, 2006). La BPR mise en place en 2000 doit être excavée en 2004 suite à un colmatage important lié à des précipitations annexes de carbonates de calcium, oxydes de fer et sulfures métalliques (EPRI, 2006).

Les échecs de performance des BPR sont principalement liés à la précipitation de minéraux dans le milieu réactif, au colmatage des pores, au développement de flux préférentiels et enfin à la perte du contrôle hydraulique de la BPR. Les axes de recherche de ces 10 dernières années visent à étudier le comportement des BPR, en particulier les procédés biogéochimiques dans le milieu réactif et les processus qui contrôlent les flux à travers le milieu poreux de la BPR.

Ces axes nécessitent clairement d'être mieux compris pour améliorer l'utilisation des BPR comme technique de dépollution des eaux souterraines (Wilkin and al., EPA 2008).

Les BPR traitant les métaux et/ou métalloïdes et les BPR traitant les pollutions organiques sont globalement dimensionnées de la même manière, la BPR doit intercepter l'ensemble du panache de polluant et doit avoir une perméabilité au moins égale à celle de l'aquifère de manière à ne pas modifier les flux de manière importante. Le réactif de la BPR doit être adapté aux caractéristiques chimiques de la pollution à traiter (paragraphe suivant).

2.3.2 Les réactifs utilisés pour la dépollution des métaux et métalloïdes

Principaux matériaux réactifs

Le Tableau 2 synthétise les principaux types de réactifs permettant de traiter, actuellement, les pollutions des eaux souterraines par des métaux et/ou métalloïdes.

Le Tableau 3 présente les milieux réactifs utilisés pour le traitement des pollutions en arsenic, bore, chrome, sélénium, molybdène et antimoine.

Constituents*	Mechanism	Media	Comments
Oxyanions (e.g., As, Se, V, Cr, Sb, Mo, SO ₄)	Adsorption	Zero-valent iron (ZVI) Surfactant modified zeolites Basic oxygen furnace slag Amorphous ferric hydroxide Neutralized red mud Diatomaceous earth Ferrous sulfate (HFO) Activated alumina Hybrid ion exchange resin Rare earth elements Kanchan™ arsenic filter Granular Ferric Hydroxide™ Clays	Neutral-to-acidic pH is optimal Rare-earth or Fe-doping improves adsorption capacity High levels of sulfate may depress adsorption
	Precipitation	ZVI Ferrous sulfate (Cr) Sodium dithionite (Cr) Organic carbon	Obtained by chemical reduction or as solid solutions with Fe
Cations (e.g., Fe, Mn, Cd, Pb, Ni, Be, Ba, Tl)	Adsorption	ZVI Humasorb™ Ferrous sulfate (HFO) Zeolites Clays	Neutral-to-alkaline pH is optimal
	Precipitation	Phosphates Limestone ZVI Organic carbon Neutralized red mud Oxygen sparging	May include sulfides, sulfates, carbonates, oxides, and hydroxides

Tableau 2 – Principaux réactifs utilisés dans le traitement des métaux et métalloïdes par BPR (EPRI, 2006)

Constituent ¹	Reactive Media with PRB Case Studies	Other Potential Reactive Media
As	ZVI, organic matter, phosphates, limestone, BOF, red muds	Humasorb™, surfactant-modified zeolites, AFO, diatomaceous earth, activated alumina, hybrid ion exchange resin, Ti oxide, ferrous sulfate, Forager™ sponge, rare earth elements, Kanchan™ filter, Granular Ferric Hydroxide™, clay minerals
B	Boron ion exchange resin	Surfactant-modified zeolites, ferrous sulfate
Cr	ZVI, zeolites, sodium dithionite, red muds	Hybrid ion exchange resin, Mg-Al oxide, ferrous sulfate, Granular Ferric Hydroxide™
Se	ZVI, organic matter, limestone	Surfactant-modified zeolites (Se(VI) only), AFO, rare earth elements, Granular Ferric Hydroxide™
SO ₄	ZVI, organic matter, phosphates, limestone, BOF, red muds	
Li	none	
Mo	ZVI, phosphates, limestone,	Surfactant-modified zeolites, hybrid ion exchange resin, ferrous sulfate
Sb	Red muds	Hybrid ion exchange resin, Granular Ferric Hydroxide™

1. The lists of reactive media for each constituent may be incomplete; furthermore, a reactive media that successfully treated a constituent in one application may not necessarily be successful in another application due to differences in environmental conditions.

Tableau 3 - Milieux réactifs utilisés pour le traitement des pollutions en arsenic, bore, chrome, sélénium, molybdène et antimoine (EPRI, 2006)

Fer à valence zéro

Actuellement, le matériau de fer à valence zéro est le plus utilisé car il s'agit du matériau le plus documenté et son coût est relativement économique (paragraphe 2.4).

Il permet de traiter des pollutions organiques et inorganiques : composés organiques volatils, hydrocarbures, arsenic, chrome, nickel, uranium, plomb, molybdène, entre autres.

Dans le cas des composés inorganiques, comme l'uranium, le chrome ou l'arsenic, les polluants sont fixés sur la barrière de fer via les mécanismes de précipitations et/ou l'adsorption. De plus, le fer à valence zéro modifie le comportement biogéochimique de la nappe d'eau souterraine : les mécanismes de réactions avec les principaux anions (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) et les principaux cations (Ca²⁺, Mg²⁺) des eaux souterraines gouvernent les cinétiques chimiques, la corrosion du fer, les précipitations métalliques, l'activité biologique et la production de gaz dans et autour de la BPR. Ces effets cumulatifs peuvent modifier la réactivité, perméabilité et porosité de la BPR.

De nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de déterminer les réactions chimiques ou biochimiques dominantes dans la dépollution des métaux via le fer à valence zéro.

La dissolution du fer métal (corrosion), la réduction microbologique des sulfates, la réduction microbologique des nitrates, l'adsorption, la production de gaz et la précipitation des métaux (oxydes, hydroxydes, carbonates et sulfates) sont les mécanismes importants qui se développent dans les BPR de fer à valence zéro. La durée de vie d'une telle BPR sera essentiellement liée à l'impact de ces mécanismes sur la barrière et sur son efficacité à dépolluer les eaux souterraines (Wilkin et al., 2003).

Des études récentes ont étudié la régénération électrique des BPR de fer à valence zéro à l'aide de techniques d'électrocinétiques (Cundy et al, 2008). Des BPR de fer à valence zéro peuvent être régénérées en utilisant un potentiel électrique de faible magnitude (2V/cm) produit entre deux électrodes de fer. Ce mécanisme génère aussi un fort gradient de pH qui est utilisé pour remobiliser et concentrer les polluants autour de la barrière de fer. Les polluants peuvent ensuite être excavés.

Autres matériaux

La fixation du mercure par une BPR constituée de copeaux de cuivre a été étudiée en employant un système séquentiel d'amalgamation du mercure, suivi par la fixation du cuivre mobilisé par un échangeur d'ions comme les zéolites (Roehl, 2004, Huttenloch et al., 2003).

Des études d'adsorption des métaux lourds ont été réalisées sur une large gamme de matériaux adsorbant économiquement avantageux : écorces, bois, algues, zéolites, argile... Les auteurs concluent que le plomb, le chrome, le cadmium et le mercure présentent les meilleurs taux d'adsorption sur les chitosanes (polyoside), zéolites, lignine et algues marines.

Le charbon actif est actuellement le matériau le plus utilisé en adsorption. Sous forme granulaire il peut être utilisé comme réactif de BPR pour adsorber des polluants inorganiques et organiques.

Les minéraux phosphatés comme l'hydroxyapatite ou l'apatite biogénique sont utilisés pour fixer les métaux par adsorption, précipitation ou combinaison des deux mécanismes. Ces mécanismes ont été décrits pour le plomb, l'antimoine et l'uranium.

D'autres matériaux peuvent être utilisés : les zéolites, diatomites et argiles organiques.

Matériaux innovants

Des matériaux artificiels, comme les polymères synthétiques peuvent faciliter grandement les mécanismes d'adsorption associés à un polluant. Le PANSIL est une résine dérivée du polyacrylonitrile et recouvrant du sable de quartz (Figure 7). C'est un matériau utilisé pour fixer l'ion uranyl (uranium VI). L'avantage de ce matériau est qu'il est sélectif (fixation de l'uranium), de forme granulaire et il n'a pas d'effet indésirable secondaire sur les eaux souterraines ou sur la barrière (Roehl, 2004).

Des tests en laboratoire ont montré que le taux de fixation de l'ion uranyl est de l'ordre de 880 mg UO_2^{2+} par kg de PANSIL. La séquestration de l'ion uranyl dépend du pH, son efficacité est maximale à un pH compris entre 4,5 et 7,5. Une fois les ions fixés, ce matériau ne les relâche pas facilement, ce qui est un des avantages de la technique (Bronstein, 2005).

Le PANSIL devrait être utilisé dans des systèmes de type « funnel and gate » de manière à optimiser son efficacité.

Il est noté que le fer en solution peut affecter l'activité de ce matériau, car celui-ci séquestre également facilement le fer. En présence de métaux alcalins ou alcalino-terreux, il peut être utilisé pour la fixation d'autres métaux lourds (Bronstein, 2005).

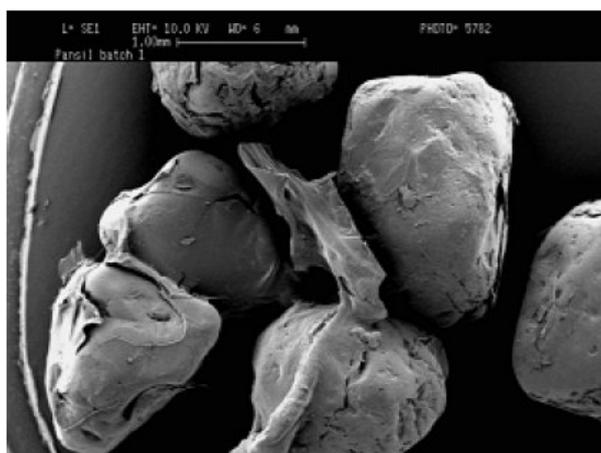


Figure 7 - Microphotographie électronique du PANSIL, un matériau réactif constitué de sables de quartz recouvert d'un polymère, pour la fixation de l'uranium dans les eaux souterraines (Roehl, 2004 - Bryant et al., 2003)

Nanoparticules de fer

Le récent développement des nanotechnologies a entraîné de nombreuses recherches sur les nanoparticules de fer et leur application comme outils de dépollution des sols et des eaux. L'utilisation des nanoparticules de fer dans les BPR (10^{-9} m) fait appel à l'augmentation de réactivité de ces particules qui présentent une surface d'action plus élevée (Cundy, 2008). Ces particules possèdent aussi une très grande mobilité.

Les nanoparticules de fer sont généralement utilisées pour la dépollution des eaux souterraines car elles sont mobiles, hautement réactives, n'ont pas de limitation de profondeur et ont un faible coût de production, opération et maintenance (Bronstein, 2005).

Les particules utilisées sont généralement injectées sous forme de boue directement dans le sol pour dépolluer les panaches d'eaux souterraines ou les sources de pollutions, elles peuvent être également injectées sous forme d'une émulsion, dans ce cas leur propriété de mobilité est également utilisée.

L'utilisation des nanoparticules de fer a été étudiée pour les pollutions organiques et inorganiques. Par exemple, des travaux récents ont étudié ses propriétés d'adsorption de l'arsénite et l'arsénate et de réduction de la mobilité de l'arsenic dans les eaux souterraines. Des recherches ont également été réalisées pour étudier la dépollution du chrome VI via des nanoparticules de magnétites. De récents travaux ont montré le potentiel d'immobilisation du chrome VI et du cuivre par amendement d'un sol en nanoparticules de fer (fer à valence zéro et phosphate).

De nombreux scientifiques ont conduit des recherches sur l'utilisation des nanoparticules de fer pour la dépollution des zones sources ou comme matériau réactif de BPR. Bien que les essais sur site se sont limités aux panaches de solvants chlorés, des travaux en laboratoire ont concerné le chrome VI, le plomb II, le cadmium II et l'arsenic. L'ajout de palladium sert de catalyseur et augmente le taux de réaction (Bronstein, 2005).

Les applications de nanoparticules de fer qui ont été faites sur le terrain ont nécessité la libération dans l'environnement (eau ou sol) de ces particules. Ces essais ont soulevé un ensemble d'inquiétudes concernant l'impact de ces particules sur l'environnement et leur impact potentiel sur la santé (petite taille, grande réactivité, grande mobilité). Des études de risques sanitaires à l'exposition de nanoparticules ont été réalisées mais leurs risques restent encore peu compris ce qui limite leur utilisation en libération directe dans l'environnement (Cundy, 2008).

En 2007, l'USEPA a placé l'étude de l'exposition aux nanoparticules comme axe de recherche prioritaire. En Grande Bretagne, la *Royal Academy of Engineering* recommande que « l'utilisation de nanoparticules libres (non fixées dans une matrice) pour des applications environnementales comme la dépollution soit interdite jusqu'à ce que des recherches adaptées soient entreprises et démontrent que les bénéfices potentiels sont supérieurs aux risques potentiels ».

L'application de nanoparticules de fer dans un système statique ou fermé comme les BPR permettrait d'éviter les problèmes de libération dans l'environnement, mais leur utilisation n'est pas possible à cause de leur faible durabilité et de leurs propriétés mécaniques (Cundy, 2008).

Des travaux récents étudient l'augmentation de la porosité des nanoparticules de fer en utilisant un surfactant. L'augmentation de la porosité engendre de meilleures conditions hydrauliques, une plus grande mobilité et une augmentation de la surface, le taux de réactivité est plus élevé. Le coût de ce produit est actuellement très élevé (voir Tableau 5).

De récentes études ont tenté de développer de nouvelles technologies en distribuant les nanoparticules de fer sur un lit de polymères poreux (ArsenXnm system). Le laboratoire national de Idaho (USA) a également développé un nano-composite (polymère FeOOH) pour l'adsorption de l'arsenic (Cundy, 2008).

Techniques biologiques

Un autre mécanisme important pour le traitement des drainages miniers acides est la réduction bactérienne des sulfates à l'aide de matériaux organiques : compost, sciure, copeaux de bois... Dans ce cadre, la réduction des sulfates en sulfures est utilisée pour fixer les métaux par précipitation de

sulfures métalliques. La production d'alcalinité et l'augmentation du pH augmentent l'efficacité du système par précipitation supplémentaire de métaux comme les hydroxydes métalliques (Roehl, 2004).

Les métaux lourds peuvent également être adsorbés sur les matériaux organiques utilisés pour l'accroissement bactérien (écorces, bois, algues...).

Le site de l'ancienne houillère de Shilbottle, Northumberland (Grande Bretagne), est un exemple d'application (voir paragraphe 3.5.5).

Techniques d'électrocinétiques

L'électrocinétique utilise l'application d'un faible courant dans le sol pollué via des électrodes placées dans le sol, de manière à mobiliser les polluants (Bronstein, 2005). Les polluants sont concentrés dans la solution et traités via leur précipitation sur l'électrode, l'utilisation de résines échangeuses d'ions ou bien le pompage vers la surface.

Des essais de petite échelle ont été conduits pour étudier comment le gradient électrocinétique peut réduire le taux des polluants arrivant à la barrière et ainsi éviter son colmatage. Il a été démontré que les espèces chargées se dirigent vers les électrodes. La rétention des polluants en amont de la barrière diminue le facteur de colmatage et devrait augmenter la durée de vie de la barrière (Bronstein, 2005).

Cette technique peut également être utilisée pour régénérer les matériaux réactifs de fer à valence zéro (Cundy et al, 2008, voir paragraphe sur le fer à valence zéro).

Geosynthétiques réactifs

De nouveaux procédés adaptés des techniques relatives au confinement de sols pollués/déchets/sédiments émergent. Citons par exemple, le procédé CETCO mettant en œuvre des géosynthétiques réactifs. Positionnés verticalement et de manière à intercepter le panache de pollution, ils peuvent être utilisés comme des BPR. Ces géosynthétiques sont constitués d'une membrane composite composés de géotextiles et de matériaux réactifs (de type apatite pour les problématiques métalliques).

2.4 ASPECTS ECONOMIQUES

Les BPR sont, sur le court terme, des techniques de traitements plus économiques que les techniques de « pompage et traitement », cependant cette efficacité économique n'a pu être prouvée sur le long terme par manque de données (les premières BPR ont une durée de 15 ans alors que le traitement complet d'un panache de pollution par BPR peut durer 40 à 50 ans). En comparant plusieurs sites de traitement par BPR, certains auteurs trouvent que les traitements par BPR présenteraient des coûts inférieurs de 50% à ceux liés aux techniques de « pompage et traitement » (Bronstein, 2005).

2.4.1 Coûts de dimensionnement et de mise en place de la BPR

Aux USA, les coûts des BPR documentées, prenant en compte la phase d'investigations, de dimensionnement et de mise en place, sont compris entre 90 000 USD et 1,45 millions USD (EPRI, 2006). Ces coûts sont variables et principalement liés aux paramètres suivants :

- profondeur de l'aquifère,
- dimensions du panache pollué (profondeur et largeur),
- considérations géologiques et géotechniques (les roches et les terrains consolidés augmentent les difficultés de mise en place).

Le coût du milieu réactif est important, surtout si la BPR est de grande dimension. Les paramètres suivants jouent sur le volume de réactifs à mettre en place (EPRI, 2006) :

- Nature et concentration du polluant : Les polluants à réactivité faible avec le milieu réactif sélectionné vont nécessiter des temps de résidence plus longs et donc un volume de milieu réactif plus important ;
- La vitesse des eaux souterraines : les aquifères à vitesse élevée vont nécessiter un volume de milieux réactif plus grand (pour obtenir le temps de résidence nécessaire aux transformations chimiques) ;
- Flux des eaux souterraines et distribution des flux de polluants : des flux ou une distribution de la pollution hétérogène peuvent entraîner une difficulté de dimensionnement de la barrière, certaines parties de la barrière ne seront pas utilisées ;
- Conditions géochimiques ou biogéochimiques : une accumulation de biomasse ou la précipitation métallique peuvent entraîner la réduction de la surface de traitement de la barrière. Ces mécanismes peuvent réduire l'efficacité de la barrière ou même empêcher le fonctionnement du traitement.
- Les coûts d'investissement peuvent être distingués selon deux approches principales :
 - Cas de la porte filtrante : mise en place de la partie imperméable de la barrière et mise en place du (des) réacteur(s),
 - Cas de la tranchée continue : réalisation de la tranchée et mise en place du matériau réactif.

Le tableau suivant présente des fourchettes de prix de la mise en place de la partie imperméable de la barrière et de la réalisation de la tranchée. Les prix sont datés de 2000, il conviendra donc de les réactualiser. Ces coûts sont donnés à titre indicatif et ne sauraient remplacer les Avant Projet Sommaire et les Avant Projet Détaillés de dépollution.

Techniques de construction	Profondeur Maximale (m)	Coût (€/m ²)	Remarques
Techniques d'excavation et de mise en place de la paroi			
Construction d'une paroi sol - bentonite			
Excavation avec pelle rétro standard	10	40-110	Nécessite une grande aire de travail. Pas utilisé en Europe par manque de place. Génère un excès de déblais. Peu coûteux si utilisation de pelle rétro
Excavation avec pelle rétro modifiée	25	40-110	
Excavation avec pelle « crapaud » ou benne preneuse	45	65-180	
Construction d'une paroi ciment - bentonite			
Excavation avec pelle rétro standard	10	70-250	Génère une grande quantité de déblais. Plus coûteux que l'option précédente mais qualité du mélange beaucoup plus fiable Possibilité de substituer mélange performant à une boue bentonitique.
Excavation avec pelle rétro modifiée	25	70-250	
Excavation avec pelle « crapaud » ou benne preneuse	60	170-590	
Autres			
Palplanche métallique	20	160-320	Risque de corrosion à long terme (doit être anticipé). Ne produit pas de déblais
Palplanche avec joint d'étanchéité	20	160-320	
Paroi en boue composite	>30	Non disponible	
Géomembrane PEHD	10-15		Perméabilité < 1.10 ⁻⁹
Technique de mise en place du réactif			
Caisson	15	160-1000 €/m vertical	Peu coûteux
Mandrin	12-15	100-260	Peu coûteux et très productif. Mise en place par passe de 7 à 13 cm d'épaisseur
Trancheuse continue	7	50-130	Très productif ; coût élevé de mobilisation.
Injection	60	430-2000	Permet d'installer des barrières au voisinage d'infrastructures
Mélange en profondeur (Deep soil mixing)	45	100-260 €/m ³	Pas très économique en application BPR. Colonne de 7 à 13 cm de diamètre.
Fracturation hydraulique	25-35	2300 € par fracture	Peut être utilisé à de grandes profondeurs. Fracture de 7 cm max. d'ouverture

Tableau 4 – Résumé des différentes techniques de construction des BPR (d'après Gavaskar et al., 2000)

Les coûts de réactifs font partie de l'investissement mais aussi des coûts de fonctionnement.

Les BPR de fer à valence zéro sont les plus utilisées car il s'agit d'un matériau dont les propriétés sont les plus documentées et de faible coût : 350 à 450 USD par tonne en 2002 (Wilkin et al., 2003). Selon Cundy et al. (2008), ces coûts sont de 60 à 245 USD par tonne en 2001.

Le tableau ci-dessous présente les coûts unitaires de quelques matériaux réactifs (Bronstein, 2005).

Reactive Material	Approximate Cost (US \$/ton)
ZVI	390
Hydroxyapatite	500
Zeolites	450
Activated Carbon	1280
Bone charcoal	2000
PANSIL	700

Source: Roehl et al., 2005

Tableau 5 – Comparaison des coûts moyens de quelques matériaux réactifs (Roehl et al., 2005)

Fer à valence zéro	Nanoparticules de fer	Nanoparticules de fer à porosité élevées
Environ 0,5 USD par kg	Environ 25 USD par kg	Environ 50 USD par kg*

* : Coûts prédictifs

Tableau 6 – Coûts des différents matériaux réactifs de fer (Bronstein, 2005)

Les coûts de dimensionnement (ingénierie) sont de l'ordre de 10 % du montant total des travaux.

2.4.2 Coûts d'opération et de maintenance

Les coûts les plus importants d'opération et de maintenance (O&M) pour les BPR incluent les actions suivantes (EPRI, 2006) :

- Surveillance de l'efficacité du traitement vis-à-vis des concentrations limites de dépollution : ce paramètre varie, dépendant des réglementations locales ;
- Surveillance à long terme de la performance : les objectifs de la surveillance détermineront la fréquence et les paramètres de la surveillance à long terme ;
- Remplacement ou régénération du milieu réactif : ce paramètre varie, dépendant de facteurs géochimiques, biologiques et hydrogéologiques.

Ces coûts d'opération et de maintenance ne sont pas très bien définis car les BPR sont des technologies de 15 ans maximum de suivi et très peu d'historiques des coûts sont connus.

Cependant, les coûts de construction des BPR sont relativement élevés, dus principalement aux coûts du milieu réactif. En comparaison, les coûts de construction des systèmes de « pompage-traitement » sont beaucoup plus faibles. Par contre les coûts O&M des BPR sont plus faibles que ceux des systèmes de « pompage-traitement ».

Le seul coût O&M pour une BPR à fonctionnement normal est le coût de la surveillance routinière pour s'assurer de son efficacité, soit entre 30 000 et 90 000 USD par an pour les sites étudiés aux USA (EPRI, 2006).

Les systèmes de « pompage-traitement » ont des coûts O&M plus importants : maintenance des puits, pompage, système de traitement, gestion des eaux et surveillance.

Dans le cas des BPR, le coût le plus difficile à évaluer est le coût de remplacement du milieu réactif en cas de perte d'efficacité de la barrière, la technologie étant relativement récente, il n'y a pas de réelle expérience industrielle sur le remplacement du milieu réactif. Cependant, ce coût de remplacement est un coût de maintenance important. Des travaux de recherche sont en cours pour l'étude du traitement des surfaces amont de la BPR en cas de perte d'efficacité du milieu réactif lié au colmatage.

Selon certains auteurs (EPRI, 2006), une BPR sera plus économique qu'un traitement par « pompage-traitement » si le traitement par BPR est efficace durant plus de 10 ans sans besoin de régénérer ou de remplacer le milieu réactif. Si le milieu réactif ne fonctionne que 5 ans ou moins, alors la technique de « pompage-traitement » peut être une solution plus économique.

Certaines études indiquent que la durée de vie d'une BPR de fer à valence zéro (jusqu'à la nécessité de régénérer le milieu réactif) est supérieure à 10 ans et pourrait atteindre 30 ans (EPRI, 2006).

La Figure 8 présente une comparaison des coûts de réalisation et de maintenance des techniques BPR et « pompage traitement ». Cette comparaison a été réalisée en 1999 sur des sites pollués par des composés chlorés mais peut être généralisée aux métaux et métalloïdes (Meggyes et al., 2000). Après 5 ans de fonctionnement, la technique de dépollution par BPR serait plus avantageuse économiquement car elle présente des coûts d'opération et de maintenance moins élevés que la technique « pompage traitement ».

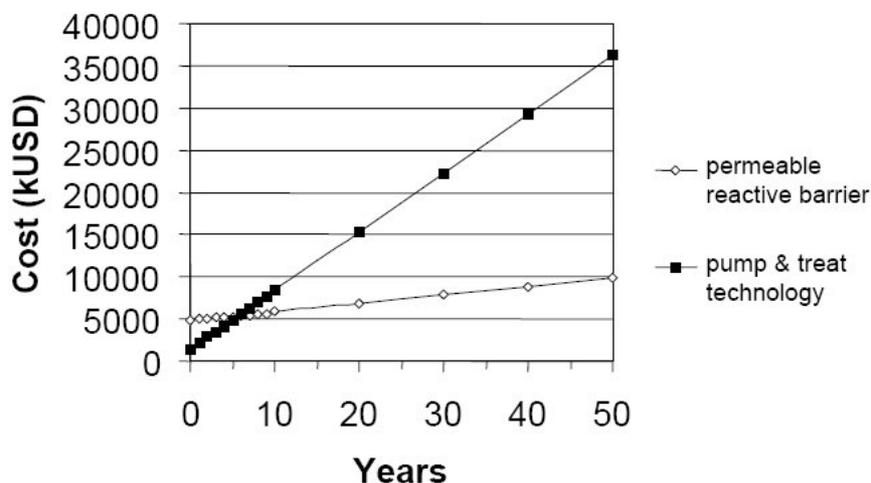


Figure 8 – Comparaison des coûts de construction et de maintenance de deux techniques de dépollution des eaux souterraines : BPR et « pompage-traitement » (Meggyes et al., 2000)

2.5 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES BPR

Le présent chapitre présente les avantages et les inconvénients de BPR afin de pouvoir les intégrer dans les Plans de Gestion.

Les avantages de cette technique sont :

- la technique peut s'attaquer à un large spectre de polluants,
- les rendements épuratoires élevés (parfois plus de 95 %),
- ce type de traitement ne nécessite pas de pompage (traitement passif) ; il peut être installé de nombreuses années avec des coûts de maintenance réduits ; les coûts de fonctionnement sont peu élevés comparativement aux contrôles des panaches par pompage,
- cette solution est particulièrement adaptée quand la source de pollution ne peut être traitée (inaccessible, trop étendue),

- les investigations de terrain pour déterminer exactement les sources ne doivent pas être aussi poussées que pour les autres traitements,
- le traitement est passif et présente une fois l'installation en place une empreinte écologique faible (en terme de consommation énergétique)

Les inconvénients et facteurs limitant sont :

- les coûts de mise en place sont souvent élevés,
- le procédé est technico-économiquement peu attractif à partir de 20 m de profondeur,
- les coûts d'installation sont élevés pour des panaches d'une largeur importante,
- la technique souvent confrontée à un problème de colmatage,
- l'installation d'une BPR près de certains récepteurs (comme des captages AEP) peut présenter des difficultés techniques et de sécurité,
- certains contextes locaux (canalisations, roches dures, sédiments consolidés) peuvent augmenter la difficulté d'installation des BPR, le fait de laisser une source de pollution en place contrôlé par un traitement passif doit être bien expliqué aux différentes parties prenantes,
- il faut tenir compte dans la conception des hypothèses de « risque » de dérapage de la technologie : quelle sont les solutions palliatives en cas de perte de l'efficacité du procédé,
- le choix de la BPR implique de facto de laisser en place une source (résiduelle) de pollution,
- la mise en place d'une BPR implique une surveillance longue.

La première question à se poser avant de mettre en place une BPR est : quelle durée de traitement est nécessaire ? S'il n'est pas possible d'enlever la source de pollution à un coût économiquement acceptable alors (cf. textes de février 2007), alors il faudra gérer les pollutions résiduelles émettrices de l'impact résiduel.

La gestion de cet impact résiduel est liée au relargage de la source de pollution. Gérer cet impact résiduel ne peut être envisagé qu'en répondant aux questions suivantes :

- Quand la source va-elle se tarir ? Combien de temps devra-t-on gérer l'impact ?

Les durées de traitement engendreront des frais de surveillance et de maintenance qu'il faudra intégrer dès la conception de la BPR.

- Quelle concentration doit-on atteindre en aval immédiat de la BPR ?

Le seuil de dépollution à atteindre, c'est-à-dire l'impact résiduel acceptable en sortie de la BPR, va déterminer toute la filière de traitement. Quel seuil de dépollution doit-on atteindre ? Quelle différence entre les concentrations en entrée et en sortie de traitement doit-on atteindre ? Et par conséquent, quel rendement épuratoire doit-on atteindre ? Un rendement épuratoire faible (pourcentage d'épuration entre l'amont et l'aval) nécessitera des traitements peu performants (notion de traitement primaire) alors que des rendements épuratoires plus importants nécessiteront des traitements plus performants à savoir des traitements tertiaires ou une filière de traitement sophistiquée (par exemple ajustement de pH, filtration, adsorption).

Plus précisément, la tranchée drainante présente les avantages de ne pas perturber le régime hydrique des eaux souterraines (si le matériau est suffisamment perméable), de permettre une grande surface (zone traversée par les impacts) et de permettre la mise en place d'une grande quantité de réactif. En ce qui concerne les inconvénients de cette technique, le changement du matériel réactif est plus délicat (en cas de colmatage et de saturation).

Le système de « Funnel and Gate » ou porte filtrante présente l'avantage de diriger l'ensemble de la pollution en un seul endroit (ou plusieurs en cas de plusieurs portes). Le panache se présente donc

sous forme plus homogène. Par contre, le fait d'imperméabiliser une partie de la zone saturée en aval du panache concentre les flux hydraulique en un seul point, ce qui nécessite de traiter l'intégralité du panache en un endroit restreint. D'une manière générale, ceci implique d'utiliser des réactifs avec des cinétiques de réactions rapides. Par contre, les réactifs sont plus facilement changeables en cas de problème de colmatage et de saturation.

La BPR construite par une continuité de puits d'injection de réactif ne perturbe que très peu l'écoulement des eaux souterraines. Elle permet aussi de traiter « à façon » la pollution, les réactifs injectés peuvent être dosés de manière différenciée dans chaque puits. Par contre, elle nécessite un nombre de forage important. De plus, il n'est pas toujours aisé de décolmater les forages.

Les cellules réactives constituées par des collecteurs passifs sont proches du système « Funnel and Gate » et présentent, par conséquent, les mêmes avantages et inconvénients que celui-ci. Il présente, de plus, l'avantage de permettre de traiter de manière plus fines les pollutions puisque l'on peut ajuster différents réacteurs les uns après les autres (il est possible de réaliser un ajustement de pH, puis d'ajouter des ORC et de finir par de l'adsorption par exemple). Ce système est souvent conçu pour permettre un entretien aisé (enlèvement des cartouches..).

3 Analyse critique des recherches publiées, des essais sur site et des retours d'expérience industriels

3.1 METHODOLOGIE

Le paragraphe présente une synthèse et une analyse critique des recherches publiées, des essais sur site et des retours d'expérience industriels en Europe et en Amérique du Nord. L'objectif de cette synthèse n'est pas de produire une analyse détaillée de l'ensemble des BPR dans le monde et de leur documentation, mais de donner une vision globale de la situation actuelle des BPR en Europe, aux Etats-Unis et au Canada, pour le traitement des métaux et métalloïdes. Cette synthèse prend en compte les principaux résultats publics disponibles concernant l'utilisation des BPR dans le traitement des eaux souterraines polluées par des métaux et métalloïdes.

Cette synthèse et analyse critique permet de révéler les freins scientifiques et techniques au déploiement de cette technologie et de proposer les axes de recherche adaptés pour permettre l'émergence et le développement des BPR pour les métaux/métalloïdes (paragraphe 4 et 5).

L'analyse est basée sur la nature de la pollution :

- Paragraphe 3.2 : traitement de l'arsenic,
- Paragraphe 3.3 : traitement du chrome,
- Paragraphe 3.4 : traitement des radionucléides,
- Paragraphe 3.5 : traitement des pollutions combinées de métaux lourds, type drainage minier acide.

Pour chaque paragraphe, un tableau présente le recensement des sites où des BPR ont été mises en place pour le traitement des métaux et / ou métalloïdes (recensement non exhaustif). Les annexes 6 à 9 présentent en détail les cas d'étude.

3.2 RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DE L'ARSENIC

3.2.1 Comportement de l'arsenic dans les eaux souterraines et élimination

Les pollutions en arsenic peuvent provenir de sources naturelles ou anthropogènes. Ces dernières sont des activités industrielles (métallurgie du cuivre, du plomb, du zinc ou de l'or), minières (oxydation des déchets miniers), l'enfouissement de déchets industriels, les stockages de boue de stations d'épuration ou encore les épandages de pesticides à base d'arsenic.

L'arsenic est un métalloïde toxique classé comme cancérigène par l'OMS et l'US EPA. Dans les eaux souterraines, l'arsenic est présent sous différentes formes chimiques en fonction des conditions biogéochimiques. Il est présent en association avec des minéraux comme les sulfures (pyrite par exemple), les oxydes métalliques (goethite par exemple), les argiles, silicates et carbonates (Wilkin and al., EPA 2008). Les sources naturelles les plus importantes d'arsenic dans les eaux souterraines sont les sulfures de fer et les oxydes de fer.

L'arsenic est présent sous divers états d'oxydation (-III, 0, III, V). Dans les eaux, il se trouve principalement sous deux formes d'oxydation. La forme dominante dans les eaux bien oxygénées est l'arséniate (AsO_4^{3-}) à état d'oxydation +5. Dans les milieux anoxiques, la forme la plus fréquente est l'arsénite à état d'oxydation +3 (AsO_3^{3-}). Cette forme n'étant pas chargée dans les eaux, elle est plus mobile. Les études toxicologiques montrent que l'arsénite est la forme la plus dangereuse de l'arsenic.

A ces deux formes principales, peuvent être associées des composés arséniés organiques (acide monométhylarsenic et acide diméthylarsenic) et des sulfures d'arsenic (thioarsenic).

Le tableau ci-dessous présente quelques réactifs utilisés dans les BPR pour le traitement de l'arsenic : fer à valence zéro, scorie de fourneau et oxygène ou milieu bactérien.

Milieu réactif pour le traitement de l'arsenic	Application recensée – ville, pays	Application recensée - Site
Bactéries Métallo-oxydantes	Cheni-Les Farges, France (essai pilote – projet COBIAS)	Ancienne mine d'or
Composés sulfurés et fer à valence zéro	Wiesbaden, Allemagne	Ancien site de production de teinture - Lembach und Schleiera
Fer à valence zéro sous forme granulaire	East Helena, Montana, USA	Fonderie de ASARCO East Helena
Scorie de fourneau et oxygène	East Chicago, Indiana, USA	Dupont Site

Tableau 7 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement de l'arsenic via les BPR et sites d'application

Le principe d'adsorption de l'arsenic sur l'alumine activée est étudié en laboratoire dans les travaux de Courcelles en 2007. Cette étude expérimentale est détaillée dans le paragraphe 3.2.3.

Le BRGM étudie depuis plusieurs années le principe d'oxydation de l'arsenic III en arsenic V, moins toxique et moins mobile, par l'intermédiaire d'un milieu bactérien. Ce procédé a été étudié in situ en 2008, via des essais pilotes, pour le traitement des eaux souterraines de l'ancienne mine d'or de Cheni-Les-Farges chargées en arsenic V. Les essais de traitabilité sont très convaincants (cf. par exemple, le projet COBIAS).

De nombreuses publications ont étudié les mécanismes de fixation de l'arsenic sur le fer à valence zéro. Les recherches de Lackovic et al. (2000) ont montré que le fer à la valence zéro pouvait être utilisé pour supprimer les formes inorganiques de l'arsenic des eaux souterraines, incluant arséniate et arsénite. Les mécanismes en jeu sont à la fois l'adsorption et la précipitation sur la surface du fer. Il a été montré que l'efficacité des mécanismes s'améliore avec le temps, certainement liée à la corrosion du fer et à la production de nouveaux sites d'adsorption pour l'arsenic. L'ensemble des recherches réalisées dans ce domaine montrent que la diminution des concentrations en arsenic des eaux souterraines est attribuable à l'adsorption de l'arsenic sur des produits de corrosion du fer à la valence zéro, incluant les hydroxydes de fer, les oxyhydroxydes et les fers à la valence II et III. L'assimilation de l'arsénite sur la « rouille verte » serait le mécanisme dominant de la dépollution des eaux chargées en arsenic par le fer à valence zéro (Lien et al., 2004).

Les essais de laboratoire qui ont examiné la compétition d'adsorption entre différents anions montrent que la présence de phosphate est la cause d'une diminution significative des taux d'adsorption de l'arsenic, suivi par la présence de silicates, chromates, molybdates, les carbonates et les nitrates. Les borates et les sulfates causent seulement une faible diminution du taux d'adsorption de l'arsenic. Les capacités d'adsorption de l'arsenic sont comprises entre 1 et 7,5 mg As par gramme de fer à la valence zéro (Wilkin and al., EPA 2008).

Les détails des mécanismes de fixation de l'arsenic sur le fer à la valence zéro ont été étudiés à l'aide d'outils de caractérisation sensibles à l'arsenic : spectrométrie d'absorption des rayons X, spectrométrie Auger, spectrométrie photoélectronique X et extractions chimiques. Ces techniques ont montré que différents procédés étaient en jeu : adsorption, précipitation, coprécipitation, et transformation redox.

Les applications de terrain utilisant le fer à la valence zéro pour le traitement de l'arsenic sont peu nombreuses en comparaison des essais de laboratoire, et les résultats concernant les mécanismes de fixation de l'arsenic ne sont pas disponibles. De plus, le facteur supplémentaire à prendre en compte sur le terrain est l'impact de la présence de micro-organismes. L'activité des bactéries sulfato-réductrices sur les BPR de fer à la valence zéro a été étudiée. La production biotique de sulfures

permet d'ajouter une voie supplémentaire d'élimination de l'arsenic via l'adsorption et la précipitation de sulfures métalliques insolubles. De nombreuses études suggèrent que les processus d'élimination de l'arsenic sont liés aux interactions avec les sulfures.

L'essai sur site présenté dans le paragraphe 3.2.4 détaille l'étude de la fixation de l'arsenic sur une BPR de fer à la valence zéro au sein d'un milieu naturel complexe.

3.2.2 Synthèse des retours d'expérience pour le traitement de l'arsenic

Le tableau ci-dessous présente les sites sur lesquels sont mis en place des BPR pour le traitement de l'arsenic dans les eaux souterraines.

Pays	Ville	Site	Polluants	Type de barrière	Réactifs	Documents de référence	Année de mise en fonctionnement	Etat de maturité de la technique	Coût
France	Cheni-Les Farges	Ancienne mine d'or	Arsenic	Mur continu	Bactéries Metallo-	BRGM	2008	Echelle réelle	-
Allemagne	Wiesbaden	Ancien site de production de teinture - Lembach und Schleiera	Arsenic (Arsénites)	Mur continu et "Funnel and Gate"	Composés sulfurés et fer à valence zéro	http://www.rubin-online.de/english/projects/overview/index.html - Bronstein, 2005	août-02	Laboratoire et sites pilotes	-
USA	East Helena, Montana	Fonderie de ASARCO East Helena	Arsenic	Mur continu	Fer valence zéro sous forme granulaire	EPA 2008, Wilkin and al.	2005	Echelle réelle	-
USA	East Chicago, Indiana	Dupont Site	Arsenic	Mur continu	Scories de fourneau et oxygène	Wilkens et al., 2003 - ERPI, 2006	2002	Echelle réelle	-

Tableau 8 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement de l'arsenic

3.2.3 Essais de traitement de l'arsenic par expérimentation pilote, problématique du colmatage du filtre d'alumine activée

Les travaux de Courcelles en 2007 visent à étudier le traitement de l'arsenic par une BPR d'alumine activée, dans un milieu riche en Matières En Suspension (MES). Les travaux sont réalisés dans un but d'application pour la barrière panneau-drain® de Solétanche-Bachy (filtres amovibles).

Lors de son passage dans le filtre d'alumine activée, l'arsenic est retenu par chimisorption à la surface des hydroxydes d'alumine. Lorsque ces derniers sont complètement saturés, la durée de vie chimique du filtre est atteinte ; il est alors nécessaire de le régénérer ou de le remplacer. Certaines observations sur site ont montré que les MES pouvaient générer des pertes de charges importantes dans le filtre (Courcelles, 2007).

Lors de l'essai expérimental de colmatage du filtre d'alumine activée, deux types de particules aux caractéristiques très différentes ont été retenues : la bentonite (très grande capacité d'échange cationique) et la fumée de silice (qui donne au contact de l'eau l'acide silicique, peu chargé). Contrairement à la bentonite qui va être retenue par interaction des charges électrostatiques, la rétention des particules de silice n'est pas favorisée par la charge de surface, elle sera liée à une rétention mécanique.

Dans le cas du filtre d'alumine activée, l'influence du pH est très importante puisqu'il contrôle la charge du filtre (pH>9,5, le filtre est chargé négativement – pH<9,5, le filtre est chargé positivement). Dans le cas d'un pH<9,5, l'alumine chargée va donc adsorber les minéraux de bentonites chargés négativement et un front de rétention va avancer peu à peu (colmatage du filtre).

Dans le cas des particules de silice, le colmatage du filtre dépend du diamètre des particules de silice par rapport à celles du filtre. Plus les particules du filtre sont petites (ici 1-3 mm), plus la rétention des particules de silice est favorisée.

Les résultats de décolmatage expérimental par percolation en sens inverse ou vidange des filtres, montrent :

- La difficulté à régénérer un filtre après colmatage par formation de précipités, notamment précipités de calcite. Seule une dissolution de la calcite serait efficace mais elle entraînerait une perte du matériau réactif du filtre.
- Dans le cas de rétention de MES, les essais de décolmatage sont plus concluants. Lorsque les forces électrostatiques entre le filtre et les MES sont faibles (cas de la fumée de silice), une simple percolation en sens inverse permet de nettoyer le filtre. Lorsque les particules sont plus réactives (bentonites), le décolmatage nécessite des vidanges successives (Courcelles, 2007).

3.2.4 Essais sur site de traitement de l'arsenic : étude de la fixation de l'arsenic sur du fer à valence zéro et problématique de dimensionnement de la BPR

Traitement via le fer à valence zéro - ASARTO – City of East Helena, Montana – USA

Le site est une fonderie localisée au Sud de la ville de East Helena (Wilkin et al., EPA 2008). Les alluvions de la vallée sont perméables, principalement constitués de graviers et sables et de minces niveaux d'argiles silteuses. Le pilote mis en place est une BPR de 9,1 m de longueur, de 13,7 m de profondeur, de 2,4 m d'épaisseur constituée de fer à valence zéro granulaire. Ce matériau a été retenu suite à des expérimentations en laboratoire. La tranchée est remplie de fer granulaire depuis le

fond jusqu'à un mètre au dessus du niveau des eaux souterraines (174 tonnes), puis complétée par du sable. La porosité initiale de la barrière est de 50%.

Des piézomètres de suivi des eaux souterraines sont installés en amont, en aval et au droit de la barrière (environ 40 piézomètres au total).

Site	Fonderie
Ville, pays	East Helena, Montana, USA
Date de mise en place	Juin 2005
Type de tranchée	Continue, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	9,1 m
Largeur	2,4 m
Profondeur	6,1 à 13,7 m
Polluant	Arsenic à une concentration de 25 à 30 mg/L

Tableau 9 – Description du site pilote ASARTO de traitement de l'arsenic par du fer à valence zéro.

Le site pilote a fait l'objet d'un suivi et d'une analyse détaillés durant deux ans pour évaluer l'efficacité de la BPR.

Les analyses et tests réalisés sur les eaux souterraines sont les suivants :

- Echantillonnage d'eaux multi-profondeurs,
- Echantillonnage d'eaux souterraines à 1 mois, 4 mois, 12 mois, 15 et 25 mois du début de l'opération,
- Analyses in-situ du pH, potentiel redox, oxygène dissous, conductivité, turbidité, fer ferreux et sulfures de fer, alcalinité,
- Analyses au laboratoire : métaux, cations et spéciation de l'arsenic, anions, carbone organique dissous.

Après 15 mois de fonctionnement de la BPR, des échantillons du milieu réactif sont collectés par carottage. Les analyses réalisées sont les suivantes :

- Analyse du carbone inorganique,
- Analyses des sulfures / spectrométrie d'absorption des rayons X,
- Microscopie électronique à balayage pour déterminer la morphologie des minéraux précipités.

Tests hydrauliques :

Des essais de pompages et des slug-test ont été réalisés sur certains piézomètres de manière à évaluer la perméabilité des terrains naturels et de la BPR. Un débitmètre permet également de mesurer la conductivité hydraulique en fonction de la profondeur sur quelques piézomètres. Un suivi piézométrique a été mis en place sur la zone d'étude.

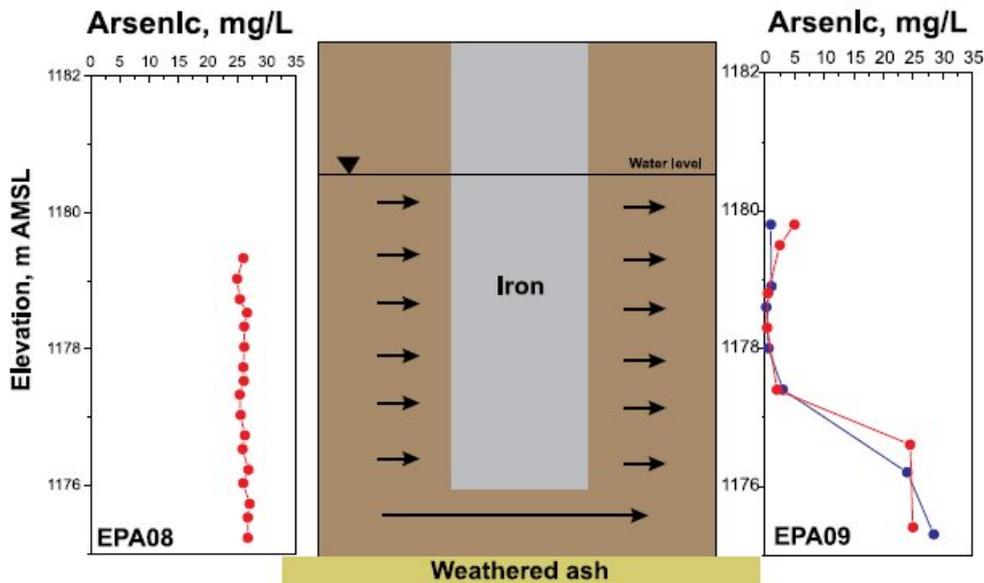


Figure 9 – Variation de la concentration en arsenic en fonction de la profondeur en septembre 2006 (en bleu) et en juillet 2007 (en rouge), selon Wilkin et al., EPA 2008

Après deux ans de suivi des eaux souterraines, les résultats montrent que les concentrations initiales en arsenic supérieures à 25 mg/L ont été effectivement abaissées. À l'intérieur de la BPR les concentrations sont inférieures à 2 mg/L. En aval de la barrière, après 25 mois de fonctionnement, les concentrations en arsenic sont inférieures à 50 µg/L dans la zone saturée de l'aquifère comprise entre 8,8 et 12,8 m. Dans la partie de l'aquifère situé entre 12,8 et 14,6 m de profondeur, les concentrations en arsenic augmentent avec la profondeur pour atteindre une valeur maximale de 27 mg/L. Dans cette partie de l'aquifère, les concentrations en arsenic ne sont pas atténuées, ce qui montre l'inefficacité de la barrière en profondeur. Ces concentrations élevées sont liées à un défaut de conception de la BPR qui n'atteint pas le substratum imperméable situé à environ 15 m de profondeur. Les incertitudes sur la profondeur du substratum sont à l'origine du sous-dimensionnement de la profondeur retenue pour la barrière.

L'étude des charges piézométriques montre le bon fonctionnement hydraulique de la barrière (faible perte de charge entre l'aquifère en amont et en aval de la BPR). Les perméabilités de la barrière et du milieu environnant sont similaires, ils présentent une perméabilité de 60 m/jour ($6,9 \cdot 10^{-4}$ m/s).

Les analyses et les tests réalisés sur la phase solide de la BPR après un an de fonctionnement montrent que moins de 10% du milieu réactif a été utilisé pour la fixation de l'arsenic.

Les techniques de spectrométries utilisées pour analyser le matériel réactif montrent que les processus de fixation de l'arsenic sur la BPR sont complexes. Ces mécanismes de séquestration sont beaucoup plus variés que ceux obtenus en laboratoire. Les échantillons de BPR contiennent de l'arsenic sous forme de trois phases solides : As V et As III adsorbé sur des oxy/hydroxydes de fer, et As III adsorbé sur des sulfures ferreux. Les analyses spectrométriques ont montré la relation entre les espèces d'arsenic en phase aqueuse et les espèces solides de la BPR.

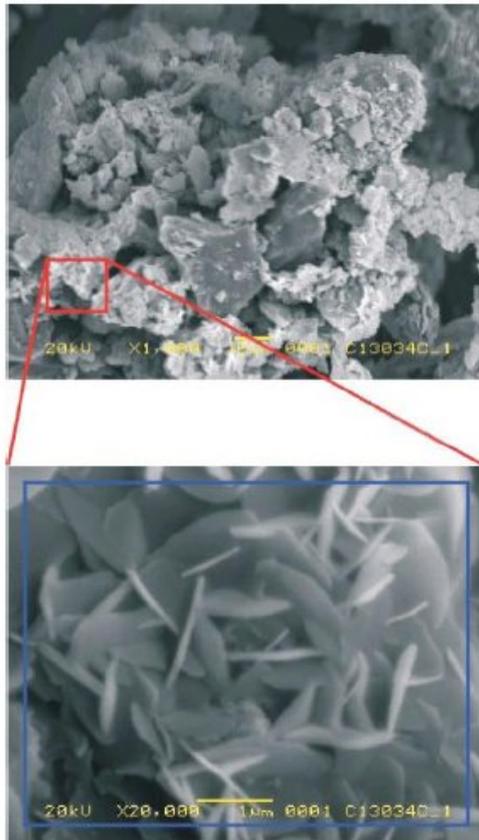


Figure 10 – Figures de corrosions et précipités présents sur les granules de fer, microscopie électronique à balayage, selon Wilkin et al., EPA 2008

Le fer granulaire présente une capacité finie pour fixer l'arsenic d'une solution. Le succès de la BPR pour le traitement de l'arsenic dans les eaux souterraines nécessite donc l'obtention de données détaillées sur les variabilités hydrogéologiques et géochimiques. L'évaluation du flux d'arsenic en fonction de la profondeur est essentielle. Les zones présentant les flux maximum de contaminant vont orienter la géométrie de la BPR.

Les évaluations montrent que, dans le cas du site ASARTO, le traitement de l'arsenic est hautement efficace avec un taux de fixation dans la BPR de 5 g As/m²jour (Wilkin et al., EPA 2008).

L'étude montre que la nappe d'eau souterraine du site peut être traitée efficacement par une BPR de fer à la valence zéro. Seulement, dans ce cas précis, le dimensionnement initial de la BPR (profondeur) entraîne un court-circuitage d'une partie du panache pollué. Tout le panache n'est donc pas traité. Cette erreur initiale de dimensionnement est lourde de conséquence puisque, pour adapter le traitement, il serait nécessaire de reconstituer l'ensemble de la BPR.

3.3 RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DU CHROME

3.3.1 Sources de pollution en chrome, propriétés et solutions de traitement par BPR

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le principal minerai de chrome s'appelle la chromite (FeCr₂O₄). Le chrome est principalement concentré dans les roches. Seuls les composés trivalents (chrome III) et hexavalents (chrome VI) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Dans les sols, le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La thermodynamique indique que le chrome VI peut exister de manière naturelle dans les sols. Le chrome hexavalent est la plupart du temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles (INERIS, 2005).

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome VI. Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau. Les activités minières peuvent également libérer du chrome.

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines.

La solubilité du chrome VI est importante alors que le chrome III est généralement peu soluble. Le chrome VI est largement transformé en chrome III dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible).

Dans les sédiments et le sol, le chrome III s'adsorbe plus que le chrome VI (INERIS, 2005).

La toxicité et la cancérogénicité de cet oxy-anion représente un risque pour les biosystèmes et pour les cibles humaines, même à faible dose. La limite d'acceptabilité du chrome dans les eaux de consommation est de 50 µg/L selon les critères de l'Union Européenne pour les eaux potables. Le chrome VI serait plus toxique que le chrome III.

Le Tableau 10 présente quelques matériaux réactifs utilisés dans les BPR pour le traitement du chrome.

Certains auteurs montrent que le chrome VI peut être transformé en chrome III (moins toxique) via des bioréacteurs sulfato-réducteurs (Battaglia et al., 2008).

Le fer à valence zéro et le dithionite de sodium peuvent également être utilisés pour réduire le chrome VI. Le dithionite de sodium est un réducteur chimique des métaux, capable de réduire le chrome, le fer ou l'uranium.

Milieu réactif pour le traitement de l'arsenic	Application recensée ville, pays	Application recensée Site
Granules ECOSOL®	Neuville en Ferrain, France	A22
Pouzzolane et bactéries sulfato-réductrices	Orléans, France	Laboratoire BRGM
Fer valence zéro	Kolding, Danemark Elizabeth City, USA	Site Haardkrom U.S. Coast Guard Support Center
Dithionite de sodium	Richland, Washington	100D Area Hanford Site

Tableau 10 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement de l'arsenic via les BPR

Les granules ECOSOL sont commercialisés par l'entreprise Solétanche-Bachy et ont été appliqués sur le terrain pour la pollution en chrome VI de Neuville-en-Ferrain. Dans ce cas, la BPR est remplie d'un matériau perméable obtenu en malaxant des gravillons calibrés avec un coulis de la gamme ECOSOL® (Solétanche-Bachy), spécifique du chrome VI. Les gravillons enrobés de coulis adhèrent les uns aux autres et créent après durcissement un écran rigide et perméable, au travers duquel l'eau peut ainsi percoler facilement. Lors de la percolation, les espèces chimiques polluantes sont fixées, par des réactions physico-chimiques d'adsorption, de complexation et de précipitation, sur la pellicule de coulis ECOSOL® durci qui adhère aux grains.

3.3.2 Synthèse des retours d'expérience pour le traitement du chrome

Le tableau ci-dessous présente les sites sur lesquels sont mis en place des BPR pour le traitement du chrome dans les eaux souterraines.

Pays	Ville	Site	Polluants	Type de barrière	Réactif	Doc	Année de mise en fonctionnement	Etat de maturité de la technique	Coûts dimensionnement et construction
France	Neuville-en-Ferrain	A22	Chrome VI	Tranchée continue	Granules Ecosol Solétanche	RECORD, 2004 - Courcelles, 2007	1994	Echelle réelle	-
Labo France	Orléans	BRGM	Chrome	panneau-drain®	Pouzzolane et bactéries sulfato-réductrices	Battaglia, BRGM, 2008		Laboratoire	-
Danemark	Kolding	site Haardkrom	Chrome VI (+TCE)	Tranchée continue	Fer valence zero	RECORD, 2004 - RTDF.org - Consoil, 2000 - ERPI, 2006	1999	Echelle réelle	358 000 USD (108 000 +250 000)
USA	Elizabeth City, NC	U.S. Coast Guard Support Center	Chrome VI (+TCE)	Tranchée continue	Fer valence zero	Wilkin, 2005 - RTDF.org - FRTR, 2002 - USEPA, 2003	1996	Site pilote, Echelle réelle	675 000 USD
USA	Richland, Washington	100D Area Hanford Site	Chrome	Injection par puits (In situ Redox Manipulation)	Dithionite de sodium	www.rtdf.org/public/permbarr/prb-summs/default.cfm	1997	Echelle réelle	-

Tableau 11 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement du chrome

3.3.3 Essais expérimentaux du traitement du chrome, par voie biologique

Essais expérimentaux, procédé de traitement biologique

L'étude en laboratoire (Battaglia et al., 2008) vise à optimiser la réduction biologique du chrome VI et à évaluer la faisabilité de la méthode pour un pilote de type « funnel and gate » à panneaux de réactifs amovibles (procédé panneau-drain® de Solétanche-Bachy, voir Figure 3).

Cette BPR consiste en un réacteur constitué de cylindres amovibles de réactif perméable (filtres). Chaque filtre peut être retiré facilement et remplacé.

Dans le cas présent, les réacteurs sont remplis de pouzzolane et inoculés par une solution de bactéries sulfato-réductrices. Le milieu est étudié avec deux sources d'électrons : lactate de sodium ou substrat à hydrogène (slow hydrogen releasing substance - SHRS). Le SHRS est un polymère utilisé dans les techniques de dépollution *in situ* des eaux souterraines, qui libère lentement du lactate dans l'environnement, son avantage est qu'il n'est pas à injecter en continu. Le lactate de sodium doit être injecté en continu à l'aide d'un système de pompage.

Du chrome VI est ajouté au milieu de culture sous forme de chromate de sodium, la concentration maximale atteinte dans le réacteur est de 7,5 mg/L. Les réactions de réduction sont présentées sur le schéma de la Figure 11.

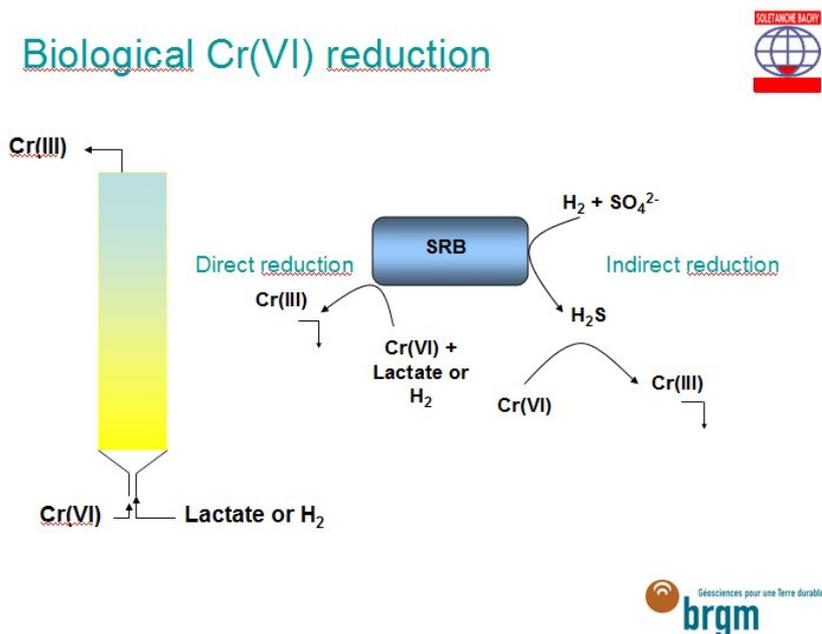


Figure 11 – Schéma des réactions biologiques de réduction du chrome VI

Le substrat de SHRS est testé car c'est un substrat qui s'injecte ponctuellement, contrairement au lactate qui est injecté de manière continue, à l'aide d'une pompe. Le pompage continu de lactate entraîne une consommation d'énergie qui pourrait être optimisée par un autre nutriment bactérien.

Les principaux résultats, avec le substrat de lactate montrent que la sulfato-réduction (réduction bactérienne des sulfates et des chromates) est effective, avec les paramètres suivants :

- température de 12 °C, équivalente à celle des eaux souterraines,
- en sortie de réacteur la concentration en chrome VI est inférieure à 0,1 mg/L,

- le chrome III créé par la réaction de réduction pourrait être retenu par un filtre spécifique au chrome III,
- le bioréacteur travaille de manière efficace avec un temps de résidence inférieur à 3 heures.

Les résultats montrent qu'il est possible de traiter une nappe d'eau souterraine polluée par du chrome VI à une concentration supérieure à 7 mg/L avec un système de panneau-drain®, en injectant de manière continue du lactate dans les filtres bioréacteurs.

Les activités bactériennes de réduction des chromates et des sulfates semblent être moins efficaces avec le remplacement du lactate par une substance libérant lentement de l'hydrogène (SHRS). L'injection de SHRS induit une diminution du pH et une perte d'efficacité de la réduction bactérienne.

Une des perspectives de cette étude est le développement d'un support bactérien imprégné de substrat qui permette la diffusion passive des nutriments dans le filtre.

Tests en colonne du potentiel d'élimination du Cr (VI) par une bio barrière à base de compost

Actuellement, de nombreuses recherches sont réalisées sur les capacités d'adsorption des matériaux organiques et l'utilisation de bactéries pour la capture ou la précipitation des métaux dans les eaux. L'étude de Boni et Scaffoni (2008) s'est intéressée à l'utilisation d'un mélange de compost et de gravier siliceux. Des études antérieures menées sur ce type de matériau ont déjà démontré l'efficacité de l'activité microbienne réduisant le Cr (VI) en Cr (III) et formant un composé stable comme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Boni et al., 2005). L'objectif de l'étude est de déterminer les performances des composés organiques dans les BPR pour le traitement du Cr (VI) dans les eaux souterraines.

Le test s'est déroulé avec sur une colonne garnie d'un mélange 1 pour 1 de compost et de graviers siliceux, ce dernier servant de structure (Figure 12).

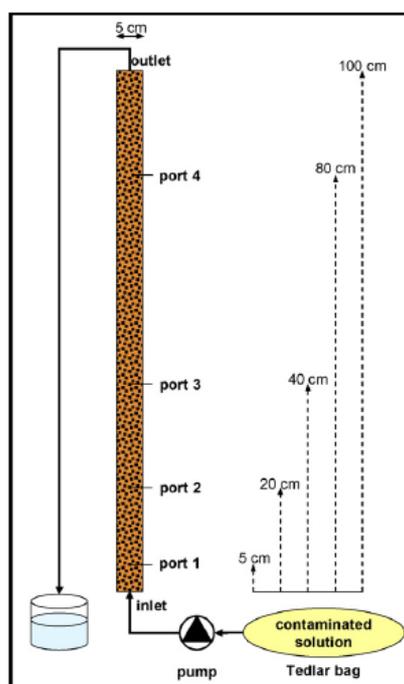


Figure 12 – Schéma de l'installation (Boni and Scaffoni, 2008)

Un flux d'écoulement ascensionnel de 0,53 mL/min est imposé dans la colonne, avec un temps de rétention de 13 heures pour l'ensemble de la colonne. Le test s'est déroulé sur une durée de 120 jours, fractionnée en différentes phases qui correspondent au passage de solutions différentes.

Les concentrations en Cr (VI) mesurées à différents niveaux sur la colonne pendant les différentes phases sont présentées dans la Figure 13, avec une limite de concentration acceptable en sortie du filtre de 5 µg/L (Décret Ministériel 471/99).

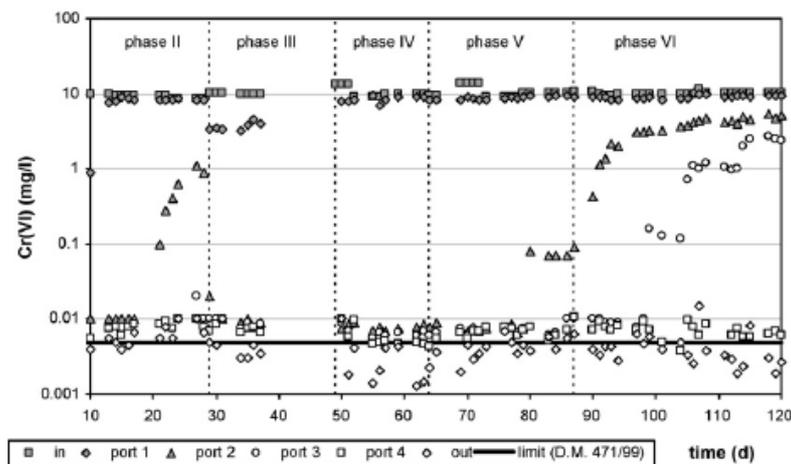


Figure 13 – Evolution de la concentration en Cr (VI) (Boni and Scaffoni, 2008)

Les résultats obtenus lors des différentes phases sont :

- Phase 1 - passage d'une solution à 2 mg/L en Cr (VI) : efficacité de la colonne de 99 %,
- Phase 2 - passage d'une solution à 10 mg/L en Cr (VI) : efficacité de la colonne de l'ordre de 99% ; perte d'efficacité dans le bas de la colonne due à l'épuisement du substrat organique,
- Phase 3 - passage d'une solution à 10 mg/L en Cr (VI) complétée par une source de substrat organique (acide acétique) : reprise de l'activité biologique en partie basse de la colonne et diminution du pH dans la colonne,
- Phase 4 - remplacement du substrat organique (acide acétique) par du glucose : efficacité supérieure à 99% et augmentation du pH dans la colonne,
- Phase 5 - réduction de la source de substrat par deux : ceci influence peu les capacités de la colonne.
- Phase 6 - passage d'une solution à 10 mg/L en Cr (VI) : forte diminution de l'efficacité de la colonne dans les ports 2 et 3 en raison de la perte d'activité biologique.

Le potentiel redox a partir du point d'échantillonnage 2 de la colonne est de l'ordre de -50 mV. Ce résultat correspond à un milieu réducteur traduisant une activité biologique.

Le pH dans la colonne varie principalement entre l'entrée et le point d'échantillonnage 1. Ces variations reflètent l'influence directe des solutions introduites. Dans le reste de la colonne, le pH se stabilise graduellement vers 7,5, avec une augmentation du pH coïncidant avec les hauts taux d'élimination du Cr (VI) (Boni and Scaffoni, 2008).

La majorité du Cr capturé se trouve dans les premiers centimètres de la colonne. Il est principalement présent sous sa forme trivalente, donc réduite. Une faible proportion de Cr(VI) persiste tout de même dans la colonne sous forme adsorbée.

Les résultats obtenus indiquent qu'un mélange à base de compost permet d'obtenir une haute performance de traitement, que cette efficacité est strictement liée à l'activité biologique et que le chrome est réduit sous sa forme d'oxydation III (plus stable et moins soluble).

L'utilisation de matière organique comme le compost semble être une alternative viable pour le traitement du chrome, car :

- son efficacité est prouvée en laboratoire ;
- le coût des matières premières et secondaires mises en jeu est faible.

3.3.4 Essais sur site de traitement du chrome via le fer à valence zéro

Traitement via le fer à valence zéro – Elizabeth City, North Carolina - U.S. Coast Guard Support Center : problématiques liées à un milieu hydrogéologique hétérogène

Le site de Elizabeth City est un ancien atelier de chromage fermé en 1984, après plus de 30 ans d'activités. Les concentrations en chrome dans les sols sont de l'ordre de 14500 mg/kg. Le panache d'eau souterraine est hautement chargé en chrome VI (supérieur à 10 mg/L), et présente également des concentrations élevées en sulfates (150 mg/L) et, en moindre mesure, des concentrations en Composés Organo-Halogénés Volatils.

Le panache se dirige vers la rivière située à 60 m au Sud du site.

Les eaux souterraines sont contenues dans des sédiments constitués d'une séquence de sables, argile et silts. Elle est située à une profondeur de 1,5 à 2 m sous le terrain naturel. Le milieu présente des lentilles de perméabilités variables. Une lentille plus perméable est située entre 4,5 et 6,5 m de profondeur et correspond au flux le plus important de chrome. Les *slug tests* mesurent une perméabilité comprise entre $3,5 \cdot 10^{-6}$ m/s et $9,9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Le gradient hydraulique varie de 0,11 à 0,33%. La vitesse des eaux souterraine est comprise entre 0,13 et 0,18 m/j (test au traceur). La base de ces sédiments perméables est une couche silteuse et argileuse (aquitard) située à 6,7 m de profondeur.

En juin 1996, une BPR de type continue, de 46 m de longueur, 7,3 m de profondeur et 0,6 m de largeur a été mise en place (« continuous wall configuration »). Le matériau utilisé est du fer à valence zéro. Elle est installée à environ 30 m en amont de la rivière (Figure 14). Un réseau détaillé de piézomètres de surface a été mis en place (10 points) pour fournir des informations détaillées sur les changements spatiaux et temporaires géochimiques et hydrogéologiques (Wilkin et al., 2003).

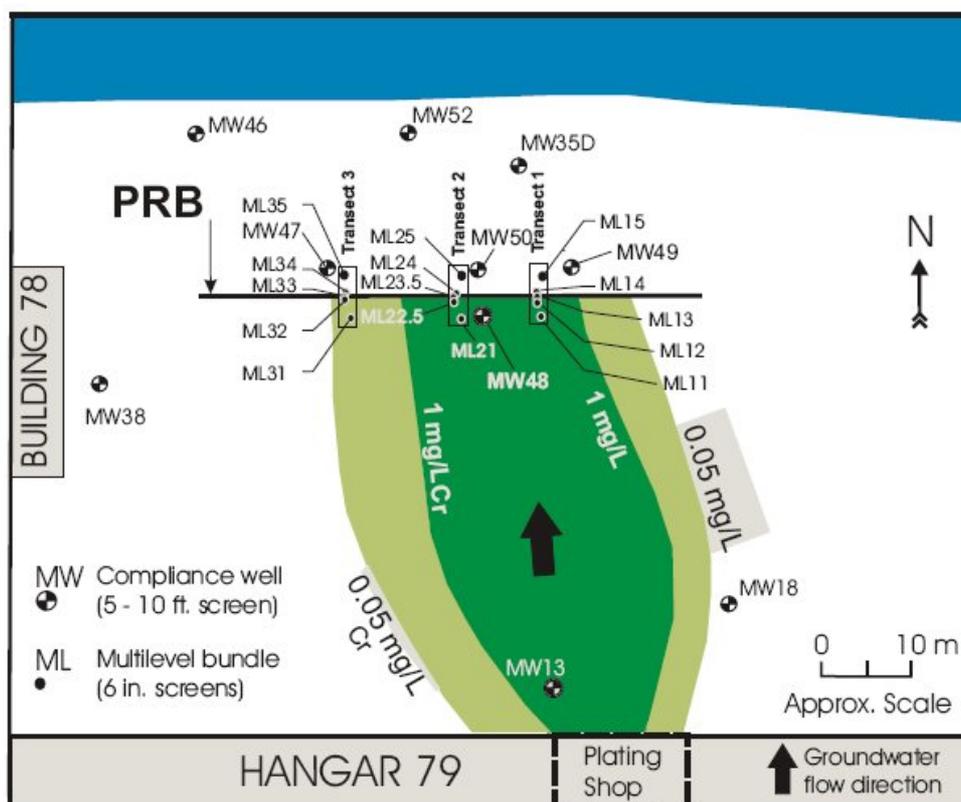


Figure 14 – Disposition du panache de pollution en chrome du site de Elizabeth City (Wilkin et al., 2003)

Sur la période de suivi de 1996 à 2001, il a été estimé que la BPR est capable de fixer 4,1 kg de chrome par an, sur la base du flux d'eaux souterraines et des concentrations en amont et en aval de la barrière (concentration moyenne en amont de 0,5 mg/L). En aval de la barrière, sur les 150 échantillons prélevés durant le suivi, le chrome est détecté sur 9% des échantillons (Wilkin et al., 2003). La concentration la plus élevée en chrome détectée en aval de la BPR est de 5 µg/L (valeur inférieure à la limite de dépollution qui était de 50 µg/L). La BPR mise en place est donc efficace pour dépolluer la nappe d'eau souterraine en chrome.

Site	Atelier de chromage
Ville, pays	Elizabeth City, North Carolina, USA
Date de mise en place	Juin 1996
Type de tranchée	Continue, site pilote, échelle réelle
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro – 150 m ³ , soit 450 tonnes
Longueur	46 m
Largeur	0,6 m
Profondeur	7,3 m
Polluant	Chrome à une concentration moyenne de 0,5 mg/L
Coût total BPR	500 000 USD (étude de dimensionnement, construction et matériaux)
Coût du réactif	175 000 USD (450 tonnes)

Tableau 12 – Description du site de Elizabeth City de traitement du chrome par du fer à valence zéro

En passant à travers la barrière, les conditions physico-chimiques des eaux souterraines changent : le pH en amont de la BPR est compris entre 5,4 et 6,6. Au droit de la barrière le pH est proche de 9,5 et en aval de la barrière il se stabilise à 7,7 (0,5 m en aval de la barrière). Similairement le potentiel redox (Eh) est de 218 mV en amont de la BPR (oxydant) et devient réducteur dans la BPR (-260 mV). En aval de la barrière il est modérément réducteur (-2 mV). Ces résultats mettent en évidence la corrosion du fer dans la barrière (pH élevé et potentiel redox négatif). La conductivité des eaux souterraines diminue de 15 à 30 % entre amont et aval de la BPR, ce phénomène est dû à la fixation des composés dissous dans la BPR. Les concentrations en chrome et le pH sont représentés sur la Figure 15.

Le suivi des paramètres physico-chimiques dans la BPR montre que la BPR reste réactive après 5 ans de mise en place (pH et conductivité restent relativement constants). Cependant le suivi du potentiel redox montre que celui-ci est moins réducteur après 5 ans d'activité.

Entre 4 et 6 m de profondeur, les flux de polluants sont les plus importants (lentille plus perméable), c'est aussi à ces profondeurs que les analyses d'échantillons de la barrière montrent les concentrations les plus élevées en carbone inorganique, sulfures et biomasse microbienne.

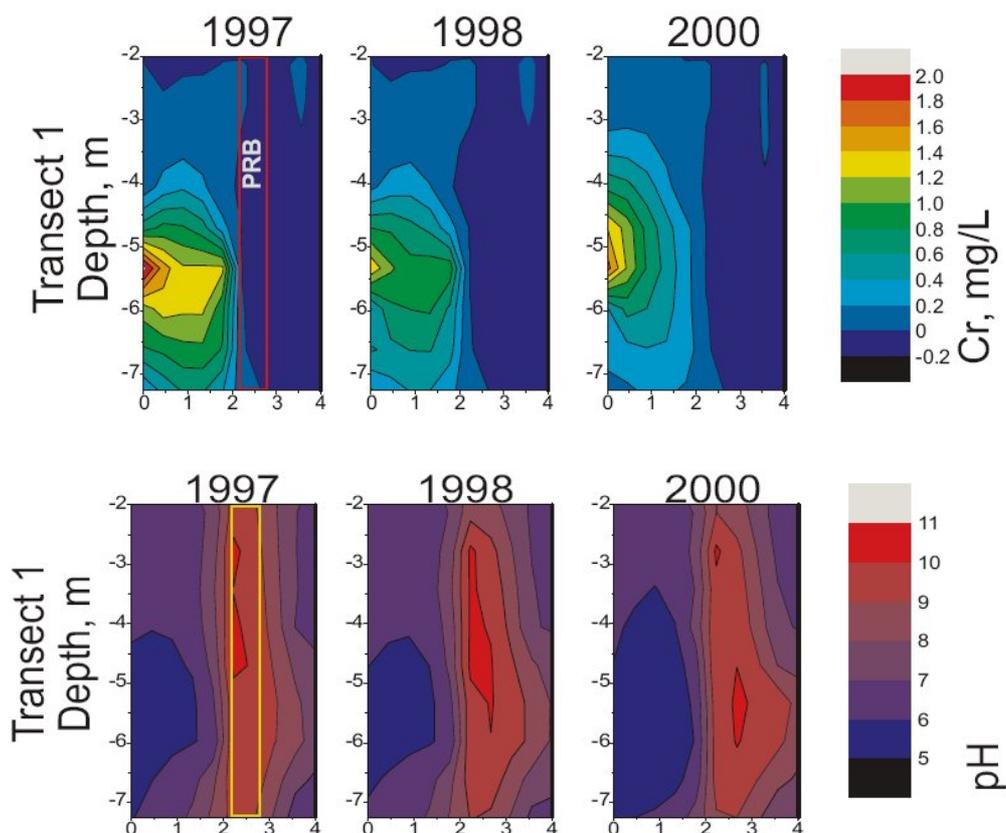


Figure 15 – Concentrations en chrome et pH dans la partie « transect 1 » de la BPR (Wilkin et al., 2003)

Les cations dominants dans les eaux souterraines sont, par ordre d'importance, sodium, calcium, magnésium, potassium. Les mesures réalisées dans les eaux souterraines montrent que le fer à

valence zéro fixe également le calcium et le magnésium et dans une moindre mesure le sodium. Les concentrations en potassium ne sont pas affectées par le milieu réactif.

Les anions dominants dans les eaux souterraines sont, par ordre d'importance, chlorures, bicarbonates, sulfates et nitrate. La BPR fixe les sulfates et les nitrates. La silice est également fixée par la BPR.

Les analyses d'échantillons de BPR (carottes) montrent que :

- Les concentrations de carbone inorganique, mettant en évidence les précipités associés au carbone, sont plus élevées dans la partie amont de la BPR qu'en aval.
- Les précipités de carbone sont plus concentrés dans la BPR aux profondeurs où la nappe d'eau souterraine est plus chargée en soluté.
- Les concentrations en précipités sulfurés sont également plus élevées dans la partie amont de la BPR. 90 % des sulfures sont présents sous forme de sulfure de fer (pyrite et greigite)
- La biomasse est dominante en amont de la BPR, à l'interface fer/aquifère, dans la zone où les précipités métalliques sont les plus concentrés. Au centre de la barrière, les conditions élevées de pH et le milieu très réducteur empêchent le développement des bactéries.

Les résultats des performances sur 5 ans de la BPR du site de Elizabeth City indiquent que la BPR est toujours active et efficace après 5 ans de fonctionnement. Les principaux résultats de l'étude montrent que (Wilkin et al., 2003) :

- Les concentrations en chrome sont très inférieures au seuil de dépollution en aval de la barrière, durant toute la période de suivi,
- Le suivi du pH dans la barrière met en évidence un pH basique et globalement constant, mettant en évidence des conditions de stabilité. L'évolution du potentiel redox montre cependant une faible perte de réactivité de la barrière après 5 ans de fonctionnement.
- La BPR permet de fixer le carbone inorganique, les sulfates, le calcium, le magnésium, le silicium et l'azote des eaux souterraines. Ces composés sont précipités, adsorbés ou transformés chimiquement par des mécanismes biotiques ou abiotiques.
- La caractérisation minéralogique des échantillons de BPR montre que les précipitations ont lieu dans la partie amont de la BPR : calcite/aragonite, carbonate de fer, magnétite, rouille verte de carbonate...
- Après 5 ans d'opération, moins de 10% des pores disponibles ont été comblés par des précipités, dans la partie amont de la barrière.
- La caractérisation microscopique montre que l'accumulation des précipités se développe sur les granules de fer et présente une épaisseur de 20 à 100 µm dans la partie amont de la BPR. Dans la partie aval, l'accumulation est inférieure à 5 µm. La précipitation de certains métaux comme la magnétite, la rouille verte et la mackinawite peut être à l'origine d'une fixation secondaire de la pollution, compensant la perte de réactivité du fer, du aux précipitations qui recouvrent sa surface.
- La caractérisation microbiologique montre la présence de biomarqueurs indicatifs de la présence de bactéries sulfato-réductrices dans la partie amont de la barrière.

Après 8 ans de fonctionnement (Wilkin et al, 2005), la BPR reste efficace et réduit les concentrations en chrome d'une valeur moyenne supérieure à 1500 µg/L en amont, à moins de 1 µg/L en aval de la BPR.

La fixation du chrome a lieu dans la partie amont de la BPR et dans l'aquifère immédiatement en amont de la BPR. Ces zones sont le lieu d'une formation minérale secondaire liée au gradient

géochimique qui résulte de la corrosion du fer à valence zéro. La spectroscopie XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) indique que le chrome est principalement sous sa forme d'oxydation trivalente, confirmant le mécanisme de réduction responsable de la fixation du chrome. La spectroscopie associée à la microscopie suggère que le chrome est associé en partie à des grains de sulfures de fer, formés comme conséquence de l'activité bactérienne (bactéries sulfato-réductrices). Les résultats de l'étude de Wilkin en 2005 mettent donc en évidence que les produits minéraux secondaires du fer peuvent améliorer la capacité du fer à valence zéro à dépolluer le chrome des eaux souterraines. Les mécanismes associés sont les réactions redox à l'interface entre l'eau et les minéraux ou bien la libération de fer II en solution via la dissolution minérale et/ou la corrosion de la BPR.

L'étude montre également que, dans le cas d'un milieu hydrogéologique hétérogène (lentilles perméables), une bonne caractérisation préalable du site permet d'obtenir une configuration efficace de la BPR. Dans ce cas de géologie complexe, les BPR de type « Funnel and Gate » peuvent permettre de mieux maîtriser les écoulements et de faciliter le suivi des performances.

Traitement via le fer à valence zéro – Kolding – Danemark, site Haardkrom : problématiques liées à un sédiment de faible perméabilité

Une BPR a été mise en place sur le site de Haardkrom, un ancien atelier d'électro-placage situé à Kolding au Danemark. Le procédé de placage utilisait du chrome, du nickel, du zinc et des agents dégraissants comme le trichloroéthylène (TCE). Les polluants majeurs des eaux souterraines sont le chrome hexavalent et le TCE. Les concentrations en chrome VI sont comprises entre 8 et 110 mg/L (RTDF, 2001).

Site	Atelier de chromage
Ville, pays	Kolding, Danemark
Date de mise en place	1999
Type de tranchée	Continue, échelle réelle
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	50 m
Largeur	1 m
Profondeur	1 à 3 m
Polluant	Chrome VI à une concentration comprise entre 8 et 110 mg/l
Coût total BPR	358 000 USD (108 000 pour le dimensionnement et 250 000 pour l'installation)

Tableau 13 – Description du site de Kolding de traitement du chrome par du fer à valence zéro

Les terrains superficiels (profondeur de 2 à 3 m) sont des sédiments de faible perméabilité et hétérogènes, un mélange d'argile avec des lentilles de sable. L'aquifère est situé à moins de 2 m de profondeur dans ces terrains, et n'est pas continu sur tout le site. La direction d'écoulement des eaux souterraines semble changer en fonction des saisons.

La BPR mise en place en 1999 est un mur continu de 50 m de longueur, 1 à 3 m de profondeur et 1 m d'épaisseur (Tableau 13). Le milieu réactif retenu est le fer à valence zéro.

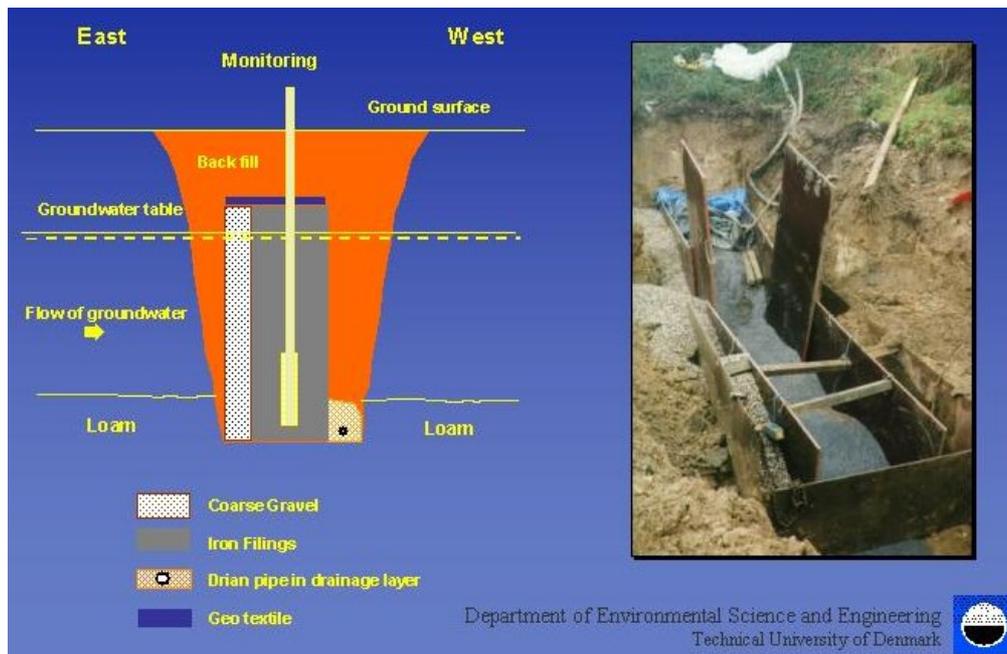


Figure 16 : Mise en place de la BPR sur le site de Haardkrom au Danemark (RTDF, 2001)

Les expérimentations en laboratoire montrent que les capacités de réduction du chrome VI sont de l'ordre de 1 à 3 mg de CrVI / gFe.

Des tranchées et des canalisations sont mises en place de manière à améliorer les écoulements des eaux souterraines vers la BPR.

Les résultats de la première année d'opération montrent que le dimensionnement de la BPR n'est pas efficace pour contrôler l'hétérogénéité de la distribution du chrome VI. La dispersion du panache de polluant et les flux hétérogènes traversant la BPR ont provoqué la perte de réactivité du fer à valence zéro. L'état des lieux réalisé en 2001, sur l'efficacité du traitement est globalement négatif.

Remarques :

Aucune autre publication postérieure à 2001 n'a pu être obtenue sur ce site pour permettre de savoir quelles techniques ont été employées pour modifier le traitement.

Selon la description hydrogéologique donnée dans le document de RTDF (2001), il semble qu'on ne soit pas en présence d'un aquifère au droit de ce site, mais plutôt d'écoulements souterrains dans les zones de plus grande perméabilité. Il semble également que le milieu soit peu perméable en grand.

Dans ce cas précis où les terrains semblent peu perméables et de perméabilité très hétérogène, la technique de BPR paraît difficilement applicable. En effet, cette technique fonctionne sur la base d'un flux continu de polluants. De plus, la BPR mise en place est de faible profondeur (1 à 3 m), les documents consultés n'indiquent pas si la BPR impacte totalement le panache et s'il existe des flux de polluants à des profondeurs supérieures à 3 m.

Ce cas précis présente un exemple où la solution de traitement par BPR, telle qu'elle a été conçue, n'est pas une solution applicable. Les causes de l'échec sont principalement liées à la présence de terrains peu perméables et hétérogènes.

3.4 RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DES RADIONUCLEIDES (URANIUM...)

3.4.1 Sources de pollution en radionucléides, propriétés et solution de traitement par BPR

Les radionucléides sont des atomes qui émettent des radiations, ils sont présents naturellement dans la croûte terrestre mais ils peuvent également être mobilisés et concentrés par les activités humaines. Presque tous les éléments qui sont plus lourds que le bismuth (numéro atomique de 83) sont instables et radioactifs. Les radionucléides communément trouvés dans les eaux souterraines sont les suivants : americium-241, césium-137, iode-129 et 131, plutonium, radium, radon, strontium-90, technetium-99, tritium, thorium, et uranium (Bronstein, 2005).

Les sources de pollution en radionucléides sont principalement issues des usines d'armement nucléaire (exemple du site contaminé de Oak Ridge aux USA) ou de traitement de l'uranium, et les mines d'uranium (exemple du site de Pécs en Hongrie).

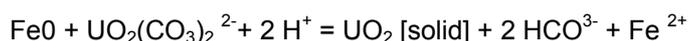
Le plus important isotope de l'uranium dans l'environnement est ^{238}U qui représente plus de 98% de l'uranium présent dans la croûte terrestre. Il a une demi-vie de $4,51 \times 10^9$ ans.

L'ingestion d'uranium augmente les risques de cancer et présente un risque toxique vis-à-vis du rein notamment.

Dans les eaux souterraines, l'uranium présente deux états d'oxydation : uranium VI et uranium IV. L'ion uranyl (Uranium VI) est plus stable sous conditions acides et oxygénées en l'absence de carbonate et s'adsorbe facilement sur les hydroxydes d'aluminium ou de fer dans les sédiments. Il forme aussi des complexes de carbonates d'uranium. La charge négative de ces complexes de carbonates d'uranium augmente sa solubilité dans les eaux souterraines.

L'uranium VI peut être réduit en uranium IV par la respiration microbienne ou par du fer à valence zéro. L'uranium IV forme le minéral uraninite (UO_2) qui est beaucoup moins soluble et mobile. Un grand nombre de bactéries sulfato-réductrices ou ferro-réductrices peuvent réduire l'uranium VI (Michalsen, 2007).

Le fer à valence zéro est capable de réduire l'uranium VI en uranium IV dans des eaux souterraines carbonatées avec la réaction suivante (Bronstein, 2005) :



Le Tableau 14 montre quelques réactifs utilisés dans les BPR pour le traitement de l'uranium ou d'autres polluants radioactifs : fer à valence zéro, apatite, matériaux permettant de stimuler l'activité bactérienne.

La Clinoptilolite (zéolite) a été testée pour ses propriétés de fixation du strontium 90.

Radionucléides traités	Milieu réactif	Application recensée ville, pays	Application recensée Site
Uranium, Molybdène	Fer à valence zéro	Cañon City, CO, USA	Cotter Corporation Uranium Mill
Uranium	Apatite	Laboratoire	
Strontium-90	Clinoptilolite (zéolite)	Ontario, Canada	Chalk River Laboratories
		West Valley, New York, USA	Demonstration project
Uranium	Fer et copeaux de bois	Golden Colorado	Rocky Flats Environmental Technology Center
Uranium	Fer, oxydes de fer et phosphate	Fry Canyon, Utah	Fry Canyon Site

Plutonium, Strontium	Scories, Phosphates, coquille de noix de pecan, calcaire	Los Alamos, New Mexico, USA	Mortandad Canyon, Los Alamos National Laboratory
Uranium, Technetium	Fer à valence zéro ou biobarrière	Oak Ridge, TN, USA	Y12 Site

Tableau 14 – Quelques milieux réactifs utilisés pour le traitement des radionucléides via les BPR

Des polymères artificiels permettent également de fixer l'uranium. Le PANSIL (Modified PAN coated silica sand) est une résine synthétique recouvrant des grains de quartz. Cette résine adsorbe préférentiellement certains métaux comme l'uranium. Des tests en colonne ont montré que le taux de dépollution du PANSIL est de 880 mg d'uranium (UO₂) par gramme de PANSIL (PEREBAR, 2003). Le paragraphe 2.3.2 présente plus en détail ce matériau innovant.

3.4.2 Synthèse des retours d'expérience pour le traitement des radionucléides

Le tableau ci-dessous présente les sites sur lesquels sont mis en place des BPR pour le traitement des radionucléides dans les eaux souterraines.

Pays	Ville	Site	Polluants	Type de barrière	Réactifs	Documents de référence	Année de mise en fonctionnement	Etat de maturité de la technique	Coût
Allemagne	Dresden	Site de traitement d'uranium	Uranium	Mur continu	Divers réactifs testés	http://www.perebar.bam.de/PereOpen/PerebarFrameset-0.htm	Projet		-
Hongrie	Pécs	Mine d'uranium de Mecsek Ore	Uranium	Mur continu	Fer à valence zéro et copeaux de fer	http://www.perebar.bam.de/PereOpen/PerebarFrameset-0.htm - Bronstein, 2005	août-02	Site pilote	-
USA	Cañon City, CO	Cotter Corporation Uranium Mill	Uranium et Molybdène	Funnel and Gate	Fer valence zero	Morrison, 2006 - ERPI, 2006	2000	Echelle réelle	-
Laboratoire			Uranium		Apatite	Fuller, 2003		Laboratoire	
Canada	Ontario	Chalk River Laboratories	Strontium-90	Portes filtrantes	Clinoptilolite (zéolite)	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm - Bronstein, 2005	janv-98	Echelle réelle	300 000 USD
USA	West Valley, New York	Demonstration project	Strontium-90	Tranchée continue	Clinoptilolite (zéolite)	Robert Steiner	1999	Site pilote	-
USA	Golden Colorado	Rocky Flats Environmental Technology Center	Nitrate, uranium	Reaction en vases	Fer et copeaux de bois	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm	1999	Echelle réelle	1 300 000 USD
USA	Fry Canyon, Utah	Fry Canyon Site	Uranium	Funnel and Gate	Fer, oxydes de fer et phosphate	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm - PEREBAR, 2000	1997	3 Sites pilote	140 000 USD
USA	Los Alamos, New Mexico	Mortandad Canyon, Los Alamos National Laboratory	PCE, Nitrates, Plutonium, Strontium	Funnel and Gate	Scories, Phosphates, coquille de noix de pecan, calcaire	Betty A. Strietelmeier, Los Alamos National Laboratory	févr-03	Site pilote	900 000 USD
USA	Oak Ridge, TN	Y12 Site	Uranium, Technetium Acid nitrique	Funnel and Gate, tranchée continue	fer valence zéro et tourbe	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm - FRTR, 2002	1997	Echelle réelle	1 000 000 USD
USA	Durango, CO	Bodo Canyon	Arsenic, Molybdène, Sélénium, Uranium, Vanadium, Zinc	drains et tranchées continues	fer valence zéro, laine de cuivre, laine d'acier	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm - PEREBAR, 2000	1995	Site pilote	380 000 USD

Tableau 15 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement des radionucléides

3.4.3 Tests en colonne de bio-immobilisation de l'uranium et du technétium

Les travaux de Michalsen en 2007 se sont intéressés à la bio-immobilisation de l'uranium VI (U_{VI}) et du technétium VII (Tc_{VII}) présents dans les eaux souterraines des anciens sites d'armement nucléaires aux USA. La réduction de l'uranium et du technétium forme des oxydes moins solubles et moins mobiles. Un des moyens de dépolluer les eaux souterraines en U_{VI} et Tc_{VII} est donc de stimuler la communauté microbienne de manière à permettre la réduction et la précipitation des deux éléments. Ce mécanisme est appelé bio-immobilisation.

Ces précipitations « bio-réductives » sont étudiées via deux colonnes de sédiments non pollués dans lesquels va être appliqué un flux d'eau polluée en U_{VI} et Tc_{VII} pendant une durée de 20 mois. Les sédiments des colonnes sont constitués de 11% de saprolite et de 89 % de calcaires concassés et tamisés à moins de 0,6 cm.

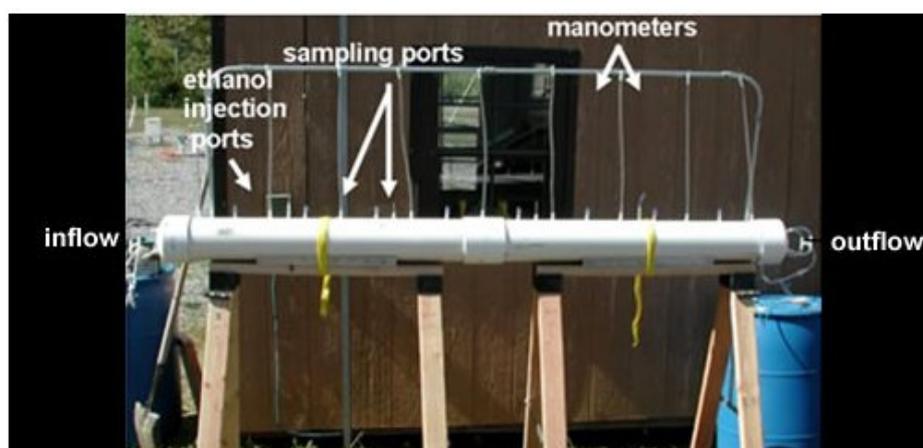


Figure 17 – Photographie du test en colonne du site de Oak Ridge (Michalsen et al., 2007)

Les eaux sont pompées directement de la nappe d'eau souterraine polluée du site de Oak Ridge (USA). Ce site est une ancienne zone de stockage de déchets nucléaires transformée, par le U.S. Department of Energy's (DOE's), en centre de recherche sur la dépollution des eaux souterraines et des sédiments.

Les caractéristiques eaux sont présentées dans le Tableau 16.

Oxygène dissous	pH	Nitrates	Sulfates	U	Tc
6 mg/L	6,4	1 mM	1 mM	4 µM	520 pM

Tableau 16 – Caractéristiques des eaux souterraines du Centre de Recherche In situ de Oak Ridge

Dans une des deux colonnes de l'éthanol est ajouté pour stimuler l'activité microbienne anaérobie et promouvoir les précipitations des deux éléments. La seconde colonne ne reçoit pas d'éthanol (colonne de contrôle).

L'ajout d'éthanol stimule la dénitrification, la réduction des métaux et des sulfates et l'immobilisation de l'U_{VI} en U_{IV}.

Le débit de pompage permet de simuler, dans les colonnes, la vitesse des eaux souterraines (0,5 à 2 m par jour).

Des échantillons de sédiments des colonnes et d'eaux sont prélevés régulièrement.

Les résultats principaux sont les suivants (Michalsen et al., 2007) :

- Les concentrations en nitrates, sulfates, U et Tc diminuent dans la colonne à éthanol, deux semaines après le début de l'opération, les concentrations en U et en nitrates ne sont pas détectables dans les effluents de cette colonne ;
- une activité microbienne plus faible et une plus faible immobilisation de UVI et TcVII sont observées dans la colonne de contrôle, les concentrations en U et en Tc sont plus élevées dans cette colonne ;
- les analyses des échantillons de sédiments des colonnes (extraction séquentielle et spectre XANES) montrent que UIV est présent dans la colonne stimulée à l'éthanol et dans la colonne de contrôle ;
- de très faibles concentrations de Tc IV sont détectées dans les deux colonnes,
- les résultats mettent en évidence que la bio-immobilisation est efficace pour dépolluer les eaux souterraines en U et Tc.

Cependant, les tests réalisés montrent que l'efficacité à long terme de la bio-immobilisation peut être limitée par la réduction de la conductivité hydraulique de la barrière ou par la diminution de la biodisponibilité du fer III (Michalsen et al., 2007).

La disponibilité du fer III (présent initialement dans le sédiment de la colonne) semble un facteur limitant le fonctionnement de la barrière. Il est réduit en fer II durant le test.

La perméabilité du sédiment diminue dans la colonne à éthanol, cette diminution est liée aux phénomènes de précipitation des métaux réduits et à l'accroissement de la biomasse (Michalsen et al., 2007).

Les résultats des tests en colonne ont permis la réalisation d'une « biobarrière aérienne » avec les sédiments du site. Ces sédiments sont placés dans des chambres situées au dessus du sol et alimentées avec la nappe d'eau souterraine du site. Ce système permet de tester l'efficacité de la biobarrière et d'effectuer un suivi continu des eaux et des sédiments (Michalsen et al., 2007).

Les eaux souterraines sont acides (pH=4,7) et riches en nitrates. L'ajout d'éthanol stimule l'activité bactérienne et permet l'augmentation du pH à 6,9, la réduction des nitrates et immobilise 94 % de l'uranium total (Michalsen et al., 2009).

Le centre de recherche de Oak Ridge réalise actuellement de nombreuses études pour déterminer qu'elles sont les communautés bactériennes qui interviennent dans l'immobilisation de l'uranium dans les eaux souterraines, et qu'elle est la succession bactérienne impliquée durant le processus de dépollution.

Les résultats montrent que les communautés bactériennes impliquées dépendent des conditions géochimiques des eaux souterraines et notamment des concentrations en nitrates, uranium, sulfures, sulfates et éthanol (Hwang C. et al, 2008).

3.4.4 Essai expérimental, performance des résines synthétiques

Dans l'étude de Phillips et al. (2008), des tests ont été réalisés pour l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions comme matériau réactif dans les BPR. Ces tests ont été réalisés sur le site d'Oak Ridge, USA. Ce site est une ancienne zone de stockage de déchets nucléaires, transformée par l'*U.S. Department of Energy's* (DOE's) en centre de recherche sur la dépollution des eaux souterraines et des sédiments.

Les recherches de Phillips et al. (2008) ont permis d'évaluer les performances de la résine Dowex 21K, une résine de type anionique présentant un groupe fonctionnel triméthylamine. L'étude a été réalisée sur une colonne, avec une eau souterraine du site d'Oak Ridge caractérisée par un pH d'environ 6,5 et une faible concentration en nitrates (puits GW-835, cf. Tableau 17).

D'autres tests ont été réalisés à partir de *batch tests* afin d'évaluer la capacité d'adsorption et la sélectivité de différentes résines.

Groundwater	U	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
<i>Low-nitrate-containing water</i>						
GW-835	~1.2	18	–	–	50	6.5
Synthetic (low-nitrate-containing conditions)	20	500	600	–	–	8
<i>High-nitrate-containing water</i>						
PTMW-02	~5	11.640	667	685	–	5
PTMW-02 (spiked with 20mgL ⁻¹ U)	~25	11.640	667	685	–	5

Values in mgL⁻¹

Tableau 17 – Composition des eaux utilisée pour les tests (Phillips et al., 2008).

Test sur colonne :

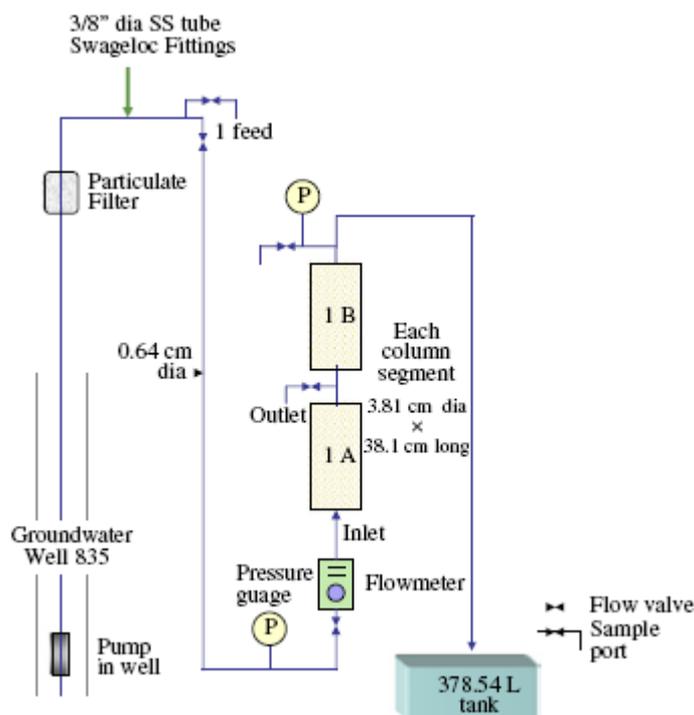


Figure 18 – Schéma de la colonne utilisé (Phillips et al., 2008)

350 g de résine Dowex 21K ont été introduits dans chacune des colonnes.

La durée du test a été fixée à 15 semaines, avec un débit moyen de 150 mL/min et une conductivité hydraulique de 0,22 cm/s. Le volume d'eau traité a été mesuré à la sortie par la mesure du niveau d'eau dans un réservoir ouvert.

Des échantillons d'eau ont été prélevés périodiquement en entrée et en sortie de la colonne, afin de suivre les concentrations en uranium, nitrates, MDT (Matière Dissoute Totale) et MES (Matière En Suspension).

Ce suivi a montré que la résine Dowex 21K influence peu les concentrations en nitrate, MDT et MES lors du premier mois d'expérimentation (Phillips et al., 2008).

La Figure 19 présente l'évolution des concentrations en uranium en entrée et sortie de colonne ainsi que de la masse cumulée de polluant retenue. Cette figure montre que l'efficacité de la dépollution est constante dans le temps (évolution linéaire de la masse de polluant fixée dans le temps). Ces résultats sont en accord avec les observations antérieures réalisées par Gu et al. (2005) qui indiquaient une haute capacité d'adsorption.

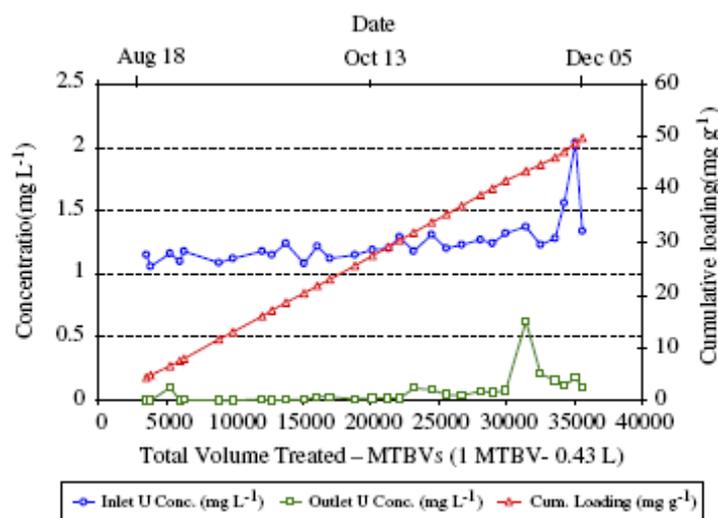


Figure 19 – Evolution des concentrations en entrée et sortie de colonne et de la masse cumulée retenue dans la résine (Phillips et al., 2008).

En raison de la performance constatée de la résine Dowex 21K, le test a pu être prolongé de 3,5 semaines. Le test a finalement été arrêté avant une saturation complète de la résine, à 49.8 mg d'U/g de résine (Phillips et al., 2008).

Les performances de la résine peuvent être expliquées par le fait que l'uranyle (UO_2^{2+}) et le carbonate (CO_3^{2-}) contenus dans l'eau ont formés des complexes anioniques, comme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Gu et al., 2004). Ce test a mis en lumière une décontamination efficace de l'eau souterraine.

Tests en Batch:

Les tests en batch réalisés sur différentes résines ont montré que :

- les résines synthétiques cationiques semblent posséder un meilleur potentiel que les résines anioniques pour décontaminer les eaux présentant un pH acide (pH=5) et une concentration en nitrates élevée. En effet, ces résines interfèrent moins avec les anions et cations de fond présent sur le site contaminé (Phillips et al., 2008).
- en fonction du temps de séjour, certaines résines sont plus efficaces que d'autres sur de courtes périodes mais sont moins efficaces sur des périodes plus longues.

Au vu des tests réalisés, l'utilisation de ce type de résines semble être avantageuse dans certains cas. En outre, elles sont généralement plus sélectives et efficaces pour l'élimination de l'uranium que d'autres matériaux réactifs et ne produisent pas de sous-produits comme le fer ferreux (observé avec le fer à valence zéro).

Actuellement, les résines synthétiques ne sont pas des matériaux très utilisés dans les BPR car elles restent encore relativement onéreuses, notamment si on les compare à d'autres matériaux (Fer (0), zéolites). Elles ont cependant de fortes capacités d'adsorption, une réactivité rapide (Barton et al., 2004) et grande sélectivité (Gu et al., 2004, 2005). De plus, l'utilisation de résines peut permettre de construire des BPR plus petites (largeur de la barrière plus faible). Ainsi, la résine Dowex 21K est trois fois plus dense que de la tourbe (Ward's peat) et nécessite un temps de séjour plus faible pour un même taux d'élimination de l'uranium (3 min et 70 min respectivement) (Phillips et al., 2008).

3.4.5 Essais sur site de traitement des radionucléides

Traitement via le fer à valence zéro et copeaux de fer – Mine d'uranium de Mecsek Ore – Pécs, Hongrie : succès de la dépollution

Cet ancien site minier, d'une superficie de 163 hectares, est localisé à proximité de Pécs dans le sud de la Hongrie. Il a été exploité à partir de 1958 et fermé en 1997. Un total de 20,3 millions de tonnes de stériles miniers est stocké dans deux bassins de stockage. Des déchets miniers sont également stockés sur trois zones. Sous les déchets de la zone I (environ 1,3 millions de tonnes), la concentration en uranium est de 10 mg/L et diminue à 37-65 µg/L à quelques centaines de mètres en aval. Au niveau de cette zone, seule une faible proportion des lixiviats est collectée, la majeure partie s'infiltrant vers les eaux souterraines. Sous les déchets de la zone II (4,4 millions de tonnes), les lixiviats présentent une concentration de 20 à 30 mg/L en uranium, mais sont collectés et traités. Le troisième stockage de déchets (12,3 millions de tonnes) est placé sur la mine. L'eau est pompée et traitée sous la zone minière pour prévenir la contamination des eaux souterraines. Ce pompage entraîne un cône de dépression (Bronstein, 2005).

Site	Mine d'uranium de Mecsek Ore
Ville, pays	Pécs, Hongrie
Date de mise en place	Août 2002
Type de tranchée	Continue, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	6,8 m
Largeur	2,5 m
Profondeur	3,8 m
Polluant	Uranium à une concentration de 100 à 1000 µg/L

Tableau 18 – Description du site pilote de Pécs de traitement de l'uranium par du fer à valence zéro

Tests en laboratoire

Préalablement à la mise en place de la BPR de fer à valence zéro, des tests en laboratoire sont réalisés sur plusieurs réactifs de manière à retenir le milieu réactif le plus efficace (Simon F.G. et al., 2002).

Les tests en laboratoire sont réalisés sur une eau artificielle présentant les caractéristiques chimiques équivalentes aux eaux souterraines du site d'implantation du pilote.

Les *batch tests* sont réalisés de manière à sélectionner le matériau réactif le plus adapté à la pollution et aux caractéristiques des eaux souterraines. Les matériaux réactifs suivants sont testés pour déterminer le taux de fixation de l'uranium :

- Charbon actif,
- Clinoptilolithe (zéolite naturelle),
- Fer à valence zéro,
- Hydroxyapatite.

Les résultats montrent que le charbon actif et la zéolite naturelle n'ont pas d'effet sur les concentrations en uranium. Les tests en colonnes sont donc réalisés sur le fer à valence zéro et l'hydroxyapatite.

Les premiers résultats montrent que, sous conditions de flux accéléré et oxydé, le colmatage entraîne une perte importante de perméabilité.

Le fer pur ne peut donc pas être utilisé comme milieu réactif car il se colmate rapidement. Des tests sont donc réalisés sur des mélanges de fer/sable (50/50 et 30/70) et les résultats obtenus sont meilleurs, ces milieux permettent le maintien de la perméabilité.

De manière à suivre et à visualiser le front de migration de l'uranium dans la colonne, un traceur radioactif est utilisé. Il s'agit de l'uranium 237, isotope artificiel à demi-vie de 6,75 jours. La concentration en uranium retenu dans la colonne et restant dans l'effluent est mesurée via la radiation émise par le traceur, sans perturber les milieux. Cette méthode de traçage pourra être également utilisée pour étudier les phénomènes de précipitation et d'adsorption sans modifier les conditions de flux (Simon F.G. et al., 2002).

Construction du pilote

Dans la vallée en aval de cette zone minière, la concentration en uranium était de 800 µg/L en 2000 avec une tendance à l'augmentation. Les terrains sont constitués de couches de sables perméables d'une perméabilité de 10^{-4} à 10^{-6} m/s entre des couches d'argile. Le pilote de la BPR est installé perpendiculairement à l'axe de la vallée, d'une longueur de 6,8 m, d'une épaisseur de 2,5 m et d'une profondeur de 3,8 m. La BPR est constituée de deux zones : la zone I, de 50 cm d'épaisseur est constituée de 12 % (en volume) de fer à valence zéro granulaire. La zone II, de 1 m d'épaisseur, est constituée de 41 % (en volume) de fer à valence zéro de granulométrie fine. Des couches de sables de 50 cm sont placées en amont et en aval de la BPR de manière à améliorer les écoulements. La BPR est délimitée aux deux extrémités et au dessus par un géosynthétique et recouverte par une couche d'argile (Bronstein, 2005). Le fond de la BPR est également étanché par une couche d'argile (Figure 20 et Figure 21).

Pour ce pilote, 38 tonnes de matériel de fer ont été utilisés (Csövári et al., 2004).



Figure 20 – Photographies lors de la mise en place du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004)

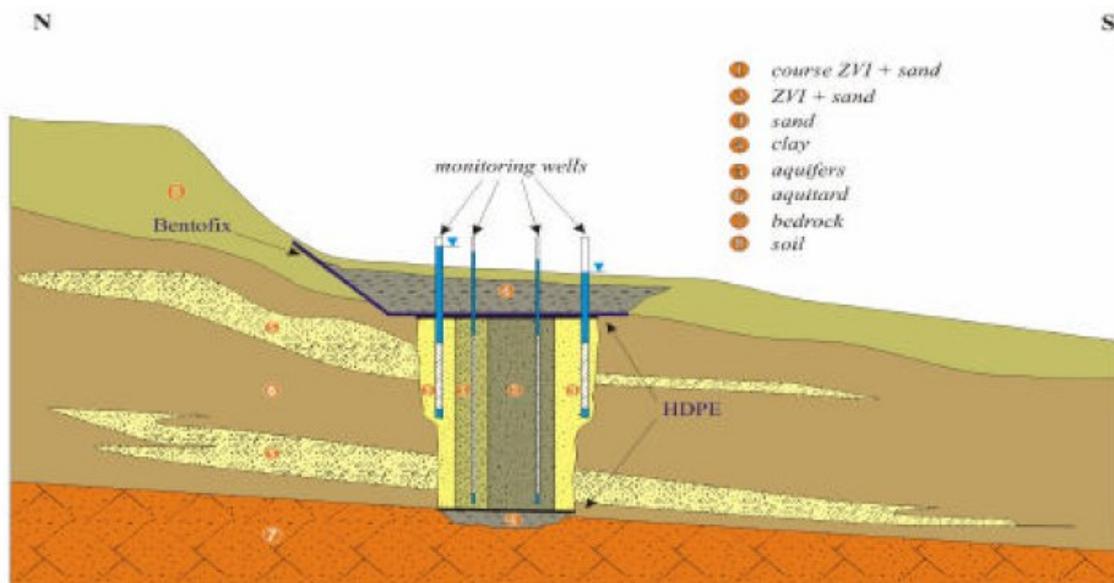


Figure 21 – Profil transversal du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004)

Le gradient hydraulique est compris entre 4 et 6 % et la vitesse des eaux souterraines est de 0,086 m/jour. La conductivité hydraulique moyenne est de $3,36 \cdot 10^{-3}$ m/s (Bronstein, 2005).

Les concentrations en uranium en 2003 sont réduites à moins de 1% des concentrations en amont de la BPR. En amont, les piézomètres présentent une concentration comprise entre 100 et 1000 $\mu\text{g/L}$, dans la BPR les concentrations sont inférieures à 10 $\mu\text{g/L}$. Le pH des eaux souterraines augmente de 7,15 à 9-10. L'estimation des précipités qui se sont formés sont de l'ordre de 525 kg/an, ce qui peut réduire la conductivité de la barrière sur le long terme (Bronstein, 2005). Suite à la formation des précipités dans la BPR, la concentration en calcium diminue de manière importante au passage de la barrière (Figure 22). Le calcium, magnésium et fer dissous de la barrière sont précipités sous forme de carbonates dans la BPR (Csövári et al., 2004).

La porosité du mélange fer/sable est de 30% et la perte annuelle de porosité est estimée à 1,6 % par an. Avec ces données, une durée de vie de 62 ans est prédite pour cette BPR (Bronstein, 2005).

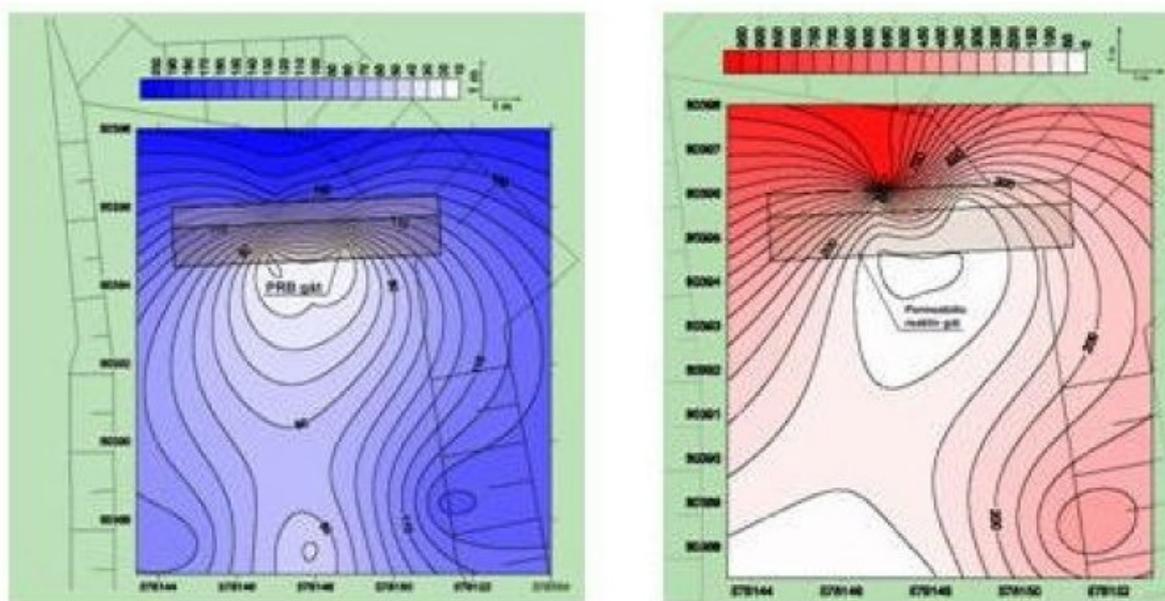


Figure 22 – Effet de la BPR sur les concentrations en calcium (à gauche) et en uranium (à droite) sur le site de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004)

Dans ce cas de réalisation de BPR, une bonne caractérisation du milieu hydrogéologique a permis de dimensionner une BPR efficace, malgré la présence d'un milieu hydrogéologique hétérogène. Les tests en laboratoire réalisés préalablement au dimensionnement, ont permis de retenir le matériau réactif présentant les performances les plus intéressantes.

Traitement via le fer à valence zéro – Monticello, Utah – USA

Le site de Monticello est localisé dans la vallée de Montezuma Creek.

Les eaux souterraines de l'aquifère alluvial sont principalement contaminées par de l'uranium (400 µg/L), mais aussi d'autres éléments : sélénium (Se), vanadium (V), manganèse (Mn) et arsenic (As). Le panache de pollution affecte l'aquifère alluvial sur toute sa largeur, soit 137 m.

Les alluvions sont constituées de galets et à plus de 15 % de limons et d'argiles ; elles reposent sur un substratum de schiste argileux gris du Crétacé. La nappe alluviale est caractérisée par une conductivité hydraulique d'environ de 10⁻² cm/s et un débit moyen d'environ 190 L/min (Morrison et al., 2002).

Une BPR de type « Funnel & Gate » a été installée en juillet 1999 pour traiter des eaux souterraines. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 19.

Site	Raffinage d'uranium
Ville, pays	Monticello, Utah, USA
Date de mise en place	Juillet 1999
Type de tranchée	Porte filtrante, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	31 m
Largeur	2.4 m
Profondeur	3,30 m à 4,00 m
Polluant	Uranium (400 µg/L)
Coût total BPR	800 000 USD (étude de dimensionnement, construction et matériaux)

Tableau 19 – Description de la BPR du site de Monticello

La BPR est installée à travers la vallée alluviale et est constituée de trois sections (cf. Figure 23) :

- une section perméable de 31 m de long et 2.40 m de large, comportant successivement (dans le sens de traversée par les eaux souterraines) :
- une couche de 0,6 m d'épaisseur d'un mélange de 77 % en gravier (taille environ 1 cm) et 13 % en Fe (0), placée sur la face amont de la BPR ;
- une couche de 1,2 m d'épaisseur de Fe (0) (maillage de Peerless de -8/+20) ;
- une couche de 0,6 m de gravier (taille environ 1 cm), placée sur la face aval de la BPR, incluant un système d'injection d'air permettant de diminuer les concentrations en manganèse dissous et en fer ;
- deux sections imperméables au nord et au sud de 30 m et 76 m respectivement d'une épaisseur de 2,40 m. Ces murs, qui permettent de diriger le panache de pollution vers la « porte » de la BPR, sont constitués de bentonite et d'un mélange de boue issue du sol en palce.

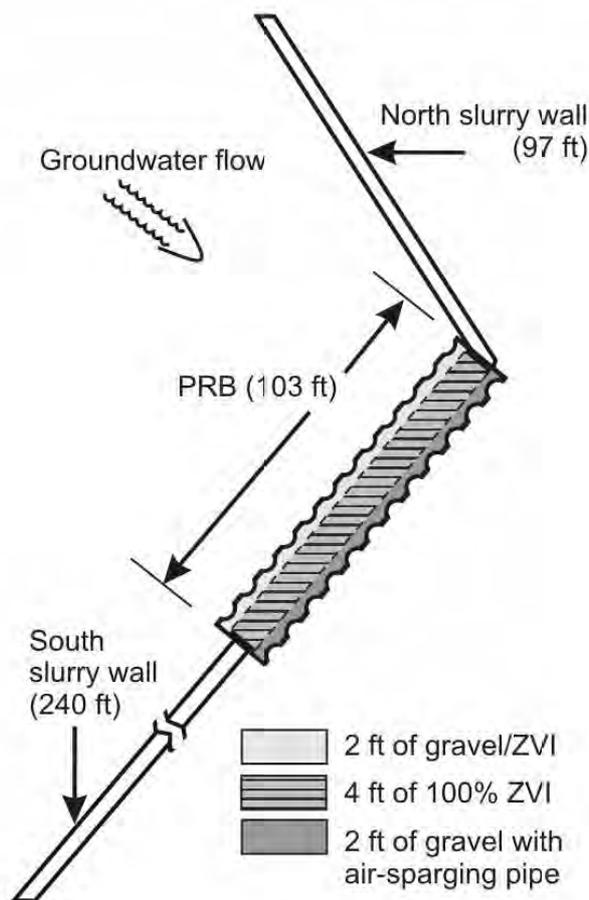


Figure 23 – Composition de la barrière perméable réactive et emplacement des murs imperméables (USDOE, 2006)

La BPR est ancrée sur une profondeur d'environ 30 cm dans le substratum de l'aquifère. Son sommet se trouve 15 cm sous la surface du sol, le Fe(0) étant recouvert d'un géotextile et du sol environnant.

La barrière a été construite par la mise en place de palplanches, enfoncées dans le socle rocheux. Le sol initial a été excavé et remplacé par la suite par les matériaux réactifs.

Un réseau de 52 piézomètres a été installé pendant la construction de la BPR pour permettre d'échantillonner les eaux souterraines et d'évaluer les caractéristiques hydrauliques de la barrière et de l'aquifère.

Les données collectées d'août 1999 à octobre 2000 ont permis de caractériser l'efficacité de la BPR (cf. Tableau 20).

Analyte	Upgradient (µg/L)	In PRB (µg/L)	Exiting PRB (µg/L)	Goal (µg/L)
Arsenic	11	non detect (ND)	1-4	10
Manganese	125	100-500	500-1,300	(50)-880
Molybdenum	40-50	ND-10	10-50	100
Selenium	110-140	ND-2	ND-5	50
Uranium	400	ND	2-14	30
Vanadium	300-360	ND	ND-60	330
Iron	120	600-9,900	ND-500	(300)

Tableau 20 – Bilan des concentrations en entrée et sortie de la BPR de Monticello pour les principaux polluants (USDOE, 2006)

Les concentrations en U sont globalement basses dans les puits en aval de la BPR. Toutefois, certains d'entre eux présentent un niveau de concentration comparable avec les puits en amont. Ces concentrations élevées en U ont été attribuées à la lixiviation des sédiments contaminés de l'aquifère (Morrison et al., 2001) et au contournement de l'eau souterraine au-delà des bords des murs imperméables (Morrison et al., 2002).

En février 2002, après plus de 2,7 ans de fonctionnement, des sondages carottés ont été réalisés dans la BPR, au niveau de la partie contenant 100% de Fe(0) et de la partie contenant un mélange de gravier et de fer. 70 échantillons ont été collectés et analysés. Les résultats analytiques indiquent que plus de 9 tonnes de carbonate de calcium et 24 kg d'uranium et de minéraux de vanadium se sont déposés dans la BPR. L'analyse de la distribution spatiale des précipités a indiqué une répartition sur toute la longueur de la BPR (cf. Figure 24). La quasi-totalité des précipités d'uranium et de vanadium ont été trouvés dans la partie contenant le mélange gravier/fer. En revanche, le calcium a été identifié tant dans la partie « gravier/fer » que dans la partie « fer ». Ce constat montre que la cinétique de formation du carbonate de calcium est plus lente que la cinétique de précipitation de l'uranium.

La concentration moyenne en uranium dans l'eau traversant la BPR a augmenté de 0,2 à 185 µg/L dans la zone « gravier/fer » après 2,7 ans de fonctionnement. Ce résultat traduit une diminution de l'efficacité de cette zone pour le traitement de l'uranium. On note également une augmentation des concentrations en uranium à l'intérieur de la zone « fer » sur une faible épaisseur, les concentrations en sortie restent cependant inférieures à l'objectif imposé (30 µg/L).

Les concentrations en manganèse et fer augmentent dans la BPR, mais elles sont atténuées en sortie dans certains puits grâce au système d'injection d'air mis en place dans la partie aval de la BPR (oxydation).

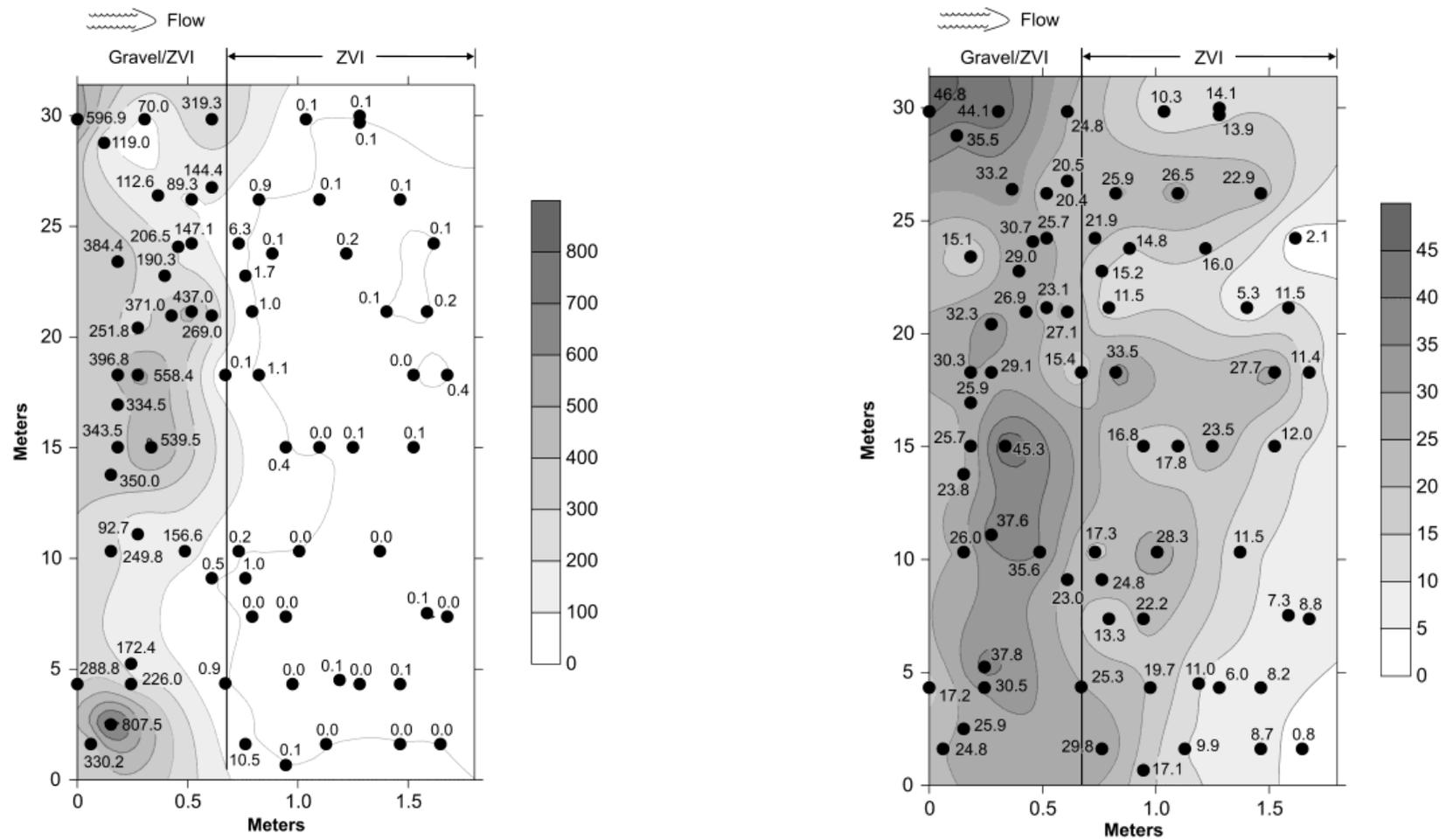


Figure 24 – Représentation des courbes d'iso-concentration dans la phase solide : pour l'uranium (mg/kg) (à gauche) et le calcium (g/kg) (à droite) (Morrison, 2003)

Des tests de traçage au bromure et à l'iodure ont mis en évidence une hétérogénéité significative de la conductivité hydraulique (cf. Figure 25) et le développement de chemins préférentiels dans la BPR.

Une vitesse de 60 cm/jour était estimée par modélisation, mais les vitesses réelles s'avèrent de l'ordre de 1,5 à 5,5 m/jour avec un temps de séjour de 22 à 90 heures.

Les tests de traçage ont également montré une modification du sens d'écoulement de la nappe alluviale : le flux d'eau souterraine se déplace latéralement le long de la. Ceci résulterait d'une perte de conductivité hydraulique dans la BPR qui passe de $2 \cdot 10^{-2}$ à $4,1 \cdot 10^{-4}$ cm/s (Figure 25).

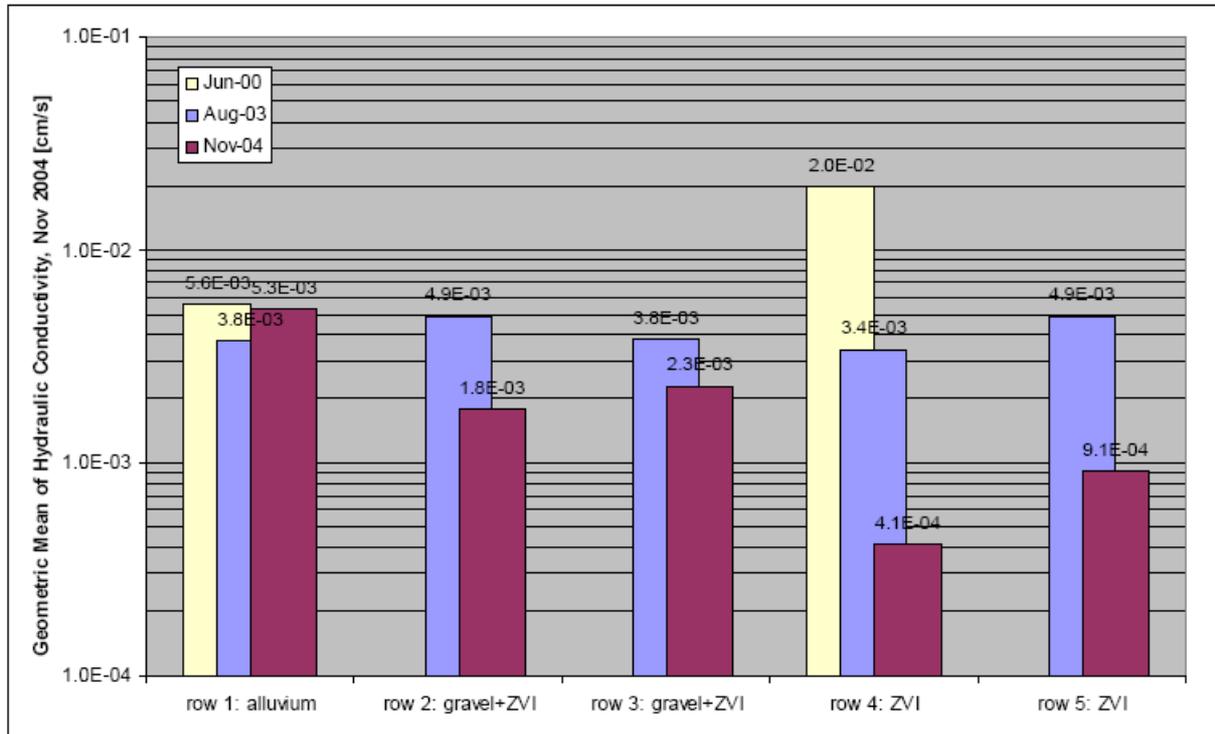


Figure 25 – Conductivité hydraulique moyenne par zone de la barrière perméable réactive (USDOE, 2005)

La modification du sens d'écoulement de la nappe a provoqué un déplacement du panache de pollution qui diminue l'efficacité de la BPR mise en place. Le problème d'évaluation du flux dans la BPR résulte de l'application d'un modèle ayant une échelle non adaptée. Le modèle aurait dû avoir des mailles plus fines (de l'ordre de quelques mètres).

Dans ce cas de réalisation de BPR, la mauvaise évaluation du flux d'eau dans la BPR a conduit à un dimensionnement non efficace sur le long terme.

Traitement via le fer à valence zéro – Y-12 Pathway – Oak Ridge, Tennessee, USA : Echec de la dépollution

Une BPR a été construite en 1997 pour traiter des eaux souterraines polluées par des nitrates et de l'uranium. Le panache présente une concentration de 1 mg/L en uranium et de 10 à 150 mg/L de nitrates. Les dimensions de la BPR sont synthétisées dans le Tableau 21.

Le site présente des conditions géologiques et hydrogéologiques complexes, les terrains superficiels sont des argiles non consolidées surmontant un schiste fracturé. Un ancien chenal de sédiments perméables (sables et graviers) recoupe cette structure et draine la nappe d'eau souterraine (axe principal d'écoulement). La profondeur des eaux souterraines est de 3 à 4,5 m. La perméabilité des

terrains superficiels est très faible, de l'ordre de 10^{-8} m/s, la perméabilité des schistes fracturés est de 10^{-5} m/s (FRTR, 2002 et RTDF).

Site	Y-12 Pathway
Ville, pays	Oak Ridge, Tennessee, USA
Date de mise en place	1997
Type de tranchée	Funnel and Gate et Continue, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	68,6 m
Largeur	0,6 m
Profondeur	9 m
Polluant	Uranium à une concentration de 1000 µg/L

Tableau 21 – Description de la BPR du site de Y-12 Pathway pour le traitement de l'uranium par du fer à valence zéro

La profondeur de la tranchée correspond au toit des schistes. Elle est dimensionnée pour canaliser et diriger les eaux souterraines vers une cellule réactive de 8 m de longueur contenant des granules de fer à valence zéro (80 tonnes). Des graviers sont placés dans la tranchée en amont et en aval de cette cellule de manière à faciliter les écoulements vers la zone réactive. Cette tranchée a la particularité d'être parallèle au flux d'eau souterraine (cf. Figure 26), elle joue le rôle de drain (zone de graviers) pour diriger les eaux souterraines vers la zone de traitement (cellule réactive).

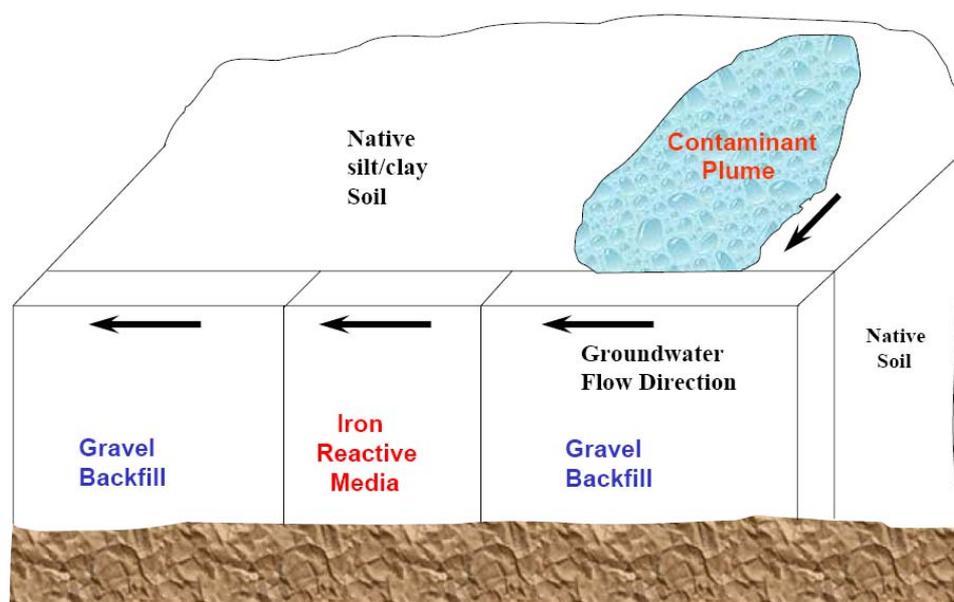


Figure 26 – Schéma de la BPR de Oak Ridge Y12 (FRTR, 2002)

La performance de la barrière est évaluée via un suivi des eaux souterraines, des tests de traçage (bromures) et des prélèvements de carottes dans la BPR.

Les concentrations en fer diminuent et le pH augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 9 et 10. Les concentrations en sulfates diminuent, ils sont réduits en sulfures. Les concentrations en calcium diminuent, cette diminution est liée à la précipitation de carbonates dans la barrière (RTDF).

L'uranium est effectivement immobilisé par le fer à valence zéro dans la zone réactive, les concentrations en uranium en aval de la zone réactive sont plus faibles.

Cependant, après 4 ans de fonctionnement, le colmatage de la BPR par des sulfures et des carbonates impacte les écoulements. Les essais de traçage montrent qu'une partie du flux d'eau souterraine contourne la zone réactive de la barrière.

Cet essai de traitement montre que dans des terrains peu perméables, il est difficile de mettre en place une BPR car il est difficile de canaliser le panache vers la zone réactive. De plus, la zone réactive perd rapidement de son efficacité et des flux court-circuitent la BPR. Ce cas d'échec est similaire à celui de Kolding au Danemark pour le traitement du chrome (paragraphe 3.3.4).

Echec de traitement via le fer à valence zéro (colmatage rapide) – Cañon City – USA

Le site de Cañon City est un ancien site de production d'uranium exploité par *Cotter Corporation* dans le Colorado, USA. La BPR est prévue et dimensionnée pour traiter à partir du fer à valence zéro une pollution de 4.8 mg/L en molybdène (Mo) et de 1 mg/L en uranium (U) dans les eaux souterraines. Elle est mise en place en juin 2000.

Les caractéristiques de la BPR sont présentées dans le Tableau 22.

Site	Cotter Corporation Uranium Mill
Ville, pays	Cañon City, USA
Date de mise en place	Juin 2000
Type de tranchée	Funnel and Gate, site pilote
Réactif	Fer à la valence zéro
Longueur	122 m
Largeur	2,7 m
Profondeur	7.6 m
Polluant	Uranium (1 mg/L) – Molybdène (4,8 mg/L)

Tableau 22 – Description du site de Cañon City, USA de traitement de l'uranium et de molybdène par du fer à valence zéro

Les eaux souterraines s'écoulent dans des alluvions constituées de sable non consolidé, de gravier et de vase. Ces alluvions reposent sur un substratum rocheux de grès, de charbon et d'argilite. Le débit d'eau moyen est d'environ 3,8 L/min avec un temps de séjour initial dans la BPR de 56 heures (USDOE, 2005).

La BPR comporte trois parties s'étendant sur 122 m de long, et 7,6 m de profondeur. La partie centrale, perméable, mesure 9,1 m de long et 2,7 m de large. Elle est constituée de fer à valence zéro sur une épaisseur de 1,5 m et une hauteur de 2,1 m, avec en amont et aval une couche de sable de silice d'une épaisseur de 0,6 m. Deux parties imperméables prolongent la partie perméable de la BPR de 87 m à l'ouest et 26 m à l'est. (USDOE, 2005).

En 2004 (soit 4 ans après l'installation), la perte de porosité et de réactivité de la BPR est mise en évidence par une augmentation du niveau piézométrique en amont de celle-ci et par une augmentation des concentrations en molybdène dans la barrière. La BPR est colmatée par des carbonates de calcium, des oxydes de fer et des sulfures métalliques. Le matériau réactif est donc excavé en 2004.

Il est prévu, pour empêcher le colmatage de la BPR d'ajouter un prétraitement en amont constitué de graviers et de fer à valence zéro (EPRI, 2006). Les précipitations devraient se faire dans ce milieu et limiter le colmatage de la BPR.

3.5 RETOUR D'EXPERIENCE POUR LE TRAITEMENT DES DRAINAGES MINIERES ACIDES ET DES POLLUTIONS COMBINEES DE METAUX LOURDS / METALLOIDES

3.5.1 Sources de pollution en métaux/métalloïdes, propriétés et solutions de traitement

Les rejets miniers ou les résidus issus de l'industrie métallurgique constituent des sources importantes de pollution en matière de métaux lourds. En effet, les zones de stockage de tels déchets rejettent des effluents souvent acides et chargés en ions métalliques (drainage minier acide par exemple). Ce type de pollution peut perdurer plusieurs dizaines d'années après la cessation de l'activité industrielle ou minière.

Le traitement conventionnel pour ce type de pollution consiste à ajouter les produits chimiques à l'eau polluée de manière à neutraliser les ions métalliques en solution. Cette méthode s'avère efficace, mais extrêmement coûteuse puisqu'elle nécessite un pompage de la nappe phréatique polluée, ainsi qu'un contrôle régulier des doses chimiques ajoutées. Les BPR constituent donc une alternative intéressante à ce traitement (Courcelles, 2007).

Le traitement des métaux lourds peut être réalisé en neutralisant l'acidité, en réduisant les sulfates et en faisant précipiter les sulfures métalliques. Néanmoins, la réduction des sulfates est un phénomène lent qui nécessite un temps de résidence important. Dans ce cas, la BPR peut être adaptée à ce type de traitement mais elle devra être d'épaisseur importante et devra de préférence être configurée selon le modèle « mur continu » pour permettre un temps de résidence suffisant. La constitution de telles BPR est donc coûteuse et la réduction des sulfates dans ce type de BPR peut ne pas être la technique la plus avantageuse d'un point de vue économique.

Pour traiter une pollution en métaux lourds par l'intermédiaire d'une BPR, plusieurs milieux réactifs peuvent être utilisés (cf. tableaux 2 et 3).

Dans les eaux souterraines présentant des pollutions combinées de métaux lourds et de métalloïdes, il conviendra de contourner certains verrous scientifiques. Ainsi, un pH de l'ordre de 10 permet la précipitation d'hydroxydes à partir d'ions métalliques divalents (Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Co et Cd), alors qu'un pH aux alentours de 6-7 est favorable à celle d'ions trivalents (Fe, Al, Cr). La précipitation d'hydroxydes métalliques diminue ainsi la concentration des ions métalliques en solution, qui peut alors passer sous la valeur limite fixée par les études (Courcelles, 2007). Le schéma de précipitation précédent est donc favorable au traitement des eaux souterraines mais est aussi propice au colmatage du filtre de la BPR et est, de ce fait, néfaste à la longévité de l'efficacité du traitement de la pollution.

Dans le cas des nappes d'eaux souterraines chargées en carbonates, cette remarque est d'autant plus vraie, car avec l'élévation du pH générée par la BPR, le carbonate de calcium est susceptible de précipiter également au sein du filtre. La nature du filtre peut également accélérer son colmatage : par exemple l'utilisation d'un filtre susceptible de libérer des ions calcium (Ca^{2+}) va favoriser, dans le cas d'une nappe d'eau souterraine chargée en ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-), la formation de calcite (CaCO_3) dans les pores du filtre.

3.5.2 Synthèse des retours d'expérience pour le traitement des métaux lourds

Le Tableau 23 récapitule les principaux projets de BPR (projets pilotes, études en laboratoire, échelle réelle) utilisant des BPR pour le traitement des eaux souterraines polluées par une combinaison de métaux lourds. Les tableaux en Annexe 3 récapitulent pour chacun des milieux réactifs, les métaux ou métalloïdes traités, les coûts du réactif et les projets sur lesquels la BPR a été testée.

Pays	Ville	Site	Polluants	Type de barrière	Réactifs	Documents de référence	Année de mise en fonctionnement	Etat de maturité de la technique	Coût
France	Brest	Lagune de déballastage	HCT+phénols+métaux lourds	Portes filtrantes	Charbon actif	RECORD, 2004 - Courcelles, 2007	2002	Echelle réelle	-
Espagne	Rio Agrio	Aznalcollar	DMA (pH, zinc, Cadmium)	Funnel and Gate	Calcite, compost, fer	Gilbert, 2004 - , Bolzico, 2001	oct-00	Site Pilote, Echelle réelle	-
Grande Bretagne	Shilbottle, Northumberland	Ancienne houillère - River Coquet	DMA (fer, manganèse, pH...)	Mur continu	Purin, compost et calcaire ou stérile de chaudière	Bowden Lawrence et al., 2005	2002	Echelle réelle	-
Canada	Near Sudbury Ontario	Nickel Rim Mine Site	DMA (Ni, Fe) et sulfates	Tranchée continue	Carbone organique	cf Benner, 1999 - www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm	août-95	Echelle réelle	90 000 USD
Canada	Ontario	Coal Combustion Product LandFill	CCP : As, B, Cr, Mo, Se, and V	Funnel and Gate, trois cellules	Depend de la cellule (fer à valence zéro, résine échangeuse d'ions, zéolites...)	EPRI, 2006	-	Site pilote	-
Canada	Vancouver, British Colombia	Site industriel	Métaux dissous, sulfates	Mur continu	Carbone organique	Mountjoy and Blowes	2000	Echelle réelle	-
USA	Monticello, UT	Former Mill Site	Uranium et Métaux (As, Mn, Se, V)	Funnel and Gate	Fer valence zero	Morrison, 2001 - RTDF.org - EPRI, 2006 - FRTR, 2002	juil-99	Echelle réelle	800 000USD
USA	Nesquehoning, Pennsylvania	Tonolli Superfund Site	Métaux lourds (Pb, Cd, As, Zn, Cu)	Tranchée continue	Calcaire	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm	août 1998	Site pilote	-
USA	Carteret, New Jersey	Amax US Metal	Métaux lourds (Cu, Ni, Zn, As, Cd, Pb, Sn)	Tranchée continue	Calcaire et carbonate de sodium	Matthew Turner, NJDEP	1993	Echelle réelle	-
USA	Wallace, Idaho	Success Site	Zinc, Plomb, Cadmium	Voûte souterraine	Apatite	James Conca, New Mexico State University	janv-01	Echelle réelle	-
USA	Richmond, California	Zenzca, Campus Bay	DMA (faible pH, Fe, Hg, As, Cu Zn)	Tranchée continue	Compost et bactéries sulfato-réductrices	Peter Zawilansky, LFR	oct-02	Echelle réelle	-
USA	Charleston, South Carolina	Former phosphate fertilizer manufacturer	Arsenic, métaux lourds et acidité	Tranchée continue	Compost, fer et calcaire	Ralph Ludwig, USEPA: http://www.epa.gov/ada/research/waste/research_01.pdf - EPRI, 2006	sept-02	Site pilote	25 000 USD
USA	Durango, CO	Bodo Canyon	Arsenic, Molybden, Selenium, Uranium, Vanadium, Zinc	drains et tranchées continues	Fer valence zéro, laine de cuivre, laine d'acier	www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm - PEREBAR, 2000	1995	Site pilote	380 000 Usd
USA	Wallace, Idaho	Coeur d'Alene Mining District	DMA	Funnel and Gate, deux cellules	Apatite	Bronstein, 2005 - EPRI, 2006	janv-01	Echelle réelle	-
USA	Nesquehoning, PA	Tonolli Superfund Site	Pb, Cd, As, Zn, and Cu	Tranchée continue	Calcaire	USEPA, 2005 - EPRI, 2006	1998	Echelle réelle	95 USD/tonne
USA	Portland, OR	LEAP	Chrome VI (+TCE)	Tranchée continue	Zéolite	RTDF.org	-	Site Pilote	-
USA	South Dakota	Gilt Edge Mine	DMA (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn)	Tranchée continue	Viromine™ Acid-B Extra™	McConchie et al. (1999) - EPRI, 2006	-	Site Pilote	-
USA	Carteret, NJ	Cyprus AMAX Minerals Company	Cuivre, Nickel, Zinc	Tranchée continue	Carbonate de sodium et calcaire dolomitique	Bronstein, 2005 - EPRI, 2006	2000	Echelle réelle	95 USD/tonne
USA	Newport, Delaware	Newport Superfund Site	Mn, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn	Tranchée continue	Sable, sulfate de calcium, fer à valence zéro et carbonate de magnésium	Bronstein, 2005 - EPRI, 2006	2002	Projet de démonstration, pilote	4 millions USD
USA	Granger, IN	Universal Forest Products, Inc.	Chrome VI, Cu et As	Technique mixte "BPR" et "pompage et traitement"	Polysulfide de calcium	Bronstein, 2005 - EPRI, 2007	1995	-	-
USA	Shiprock, New Mexico	Uranium Mill Tailing Action	Uranium, SO4, NO3, Sb, Cd...	-	Matière organique et bactéries	PEREBAR, 2000	-	-	-

Tableau 23 – Liste (non exhaustive) de sites documentés pour lesquels une BPR a été mise en place pour le traitement des pollutions combinées de métaux

3.5.3 Essai expérimental au laboratoire, problématique de la précipitation et du colmatage

Les travaux de Courcelles en 2007 ont permis, à l'aide d'un pilote expérimental de laboratoire, d'étudier le colmatage des filtres d'une BPR, dans le cas du traitement d'une pollution aux métaux lourds. Les travaux sont réalisés dans un but d'application pour la barrière panneau-drain® de Solétanche-Bachy (filtres amovibles).

La méthode de traitement de la pollution retenue pour l'expérience consiste à utiliser un matériau filtrant amenant l'eau à un pH favorable à la précipitation d'hydroxydes métalliques. Le matériau réactif retenu est l'oxyde de magnésium (MgO), au contact de l'eau ce matériau s'hydrate pour former un hydroxyde de magnésium. La libération d'ions hydroxydes permet d'augmenter le pH dans la barrière.

Selon la pureté du matériau (le filtre contient également un peu de CaO et de SiO₂), le pH d'une eau au contact de ce filtre se situe entre 10 et 12,5 (Courcelles, 2007). Ce matériau est donc bien adapté à la rétention de métaux lourds divalents (Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Co et Cd).

L'expérience s'intéresse à la précipitation des ions Cu²⁺ et Zn²⁺. Les principales réactions produites au sein du filtre sont récapitulées sur la Figure 27.

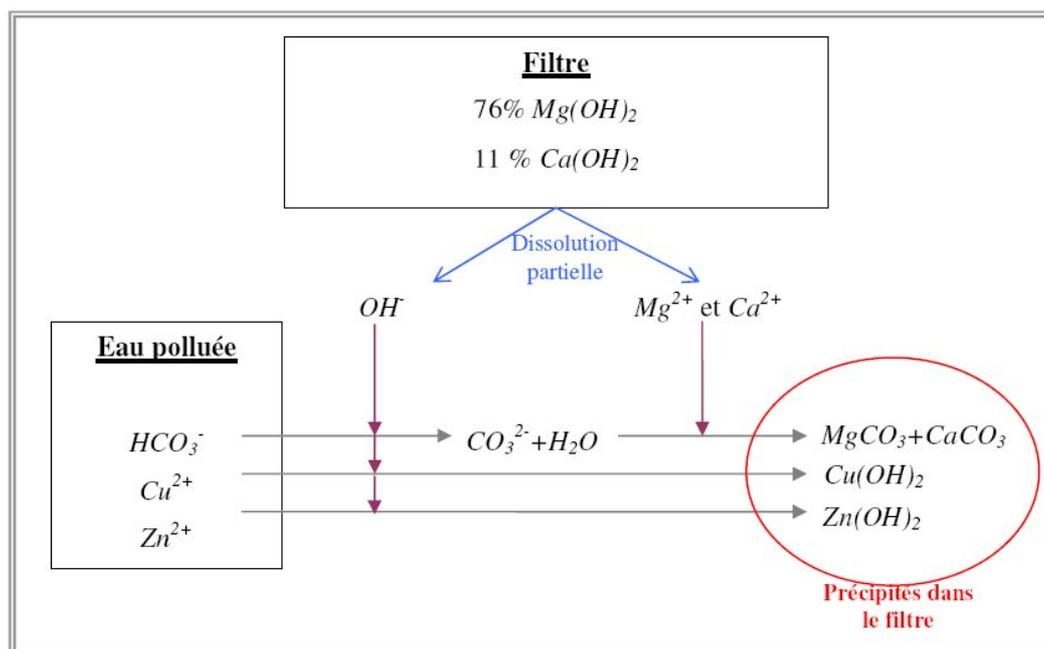


Figure 27 – Synthèse des principales réactions dans le filtre (Courcelles, 2007)

Les concentrations initiales en cuivre et zinc sont respectivement de l'ordre de 1 et 5 mg/L. Les concentrations en sortie de filtre sont de l'ordre de 0,04 mg/L pour le cuivre et inférieure à la limite de détection de la mesure pour le zinc. L'efficacité du filtre est donc très bonne. La mesure de la conductivité hydraulique montre que sa chute est très rapide. Par contre il est observé que la réduction de la conductivité hydraulique diminue avec le volume percolé de manière à atteindre un palier (Figure 28). Après une certaine réduction de porosité, la variation de conductivité hydraulique du milieu granulaire est moins sensible (Courcelles, 2007). Les mesures de pertes de charge le long du filtre montrent que le colmatage du filtre démarre au niveau de l'entrée du filtre. Lorsque le front de précipitation arrive au bout du filtre, ce dernier est rempli de précipité et sa conductivité hydraulique n'évolue plus (palier).

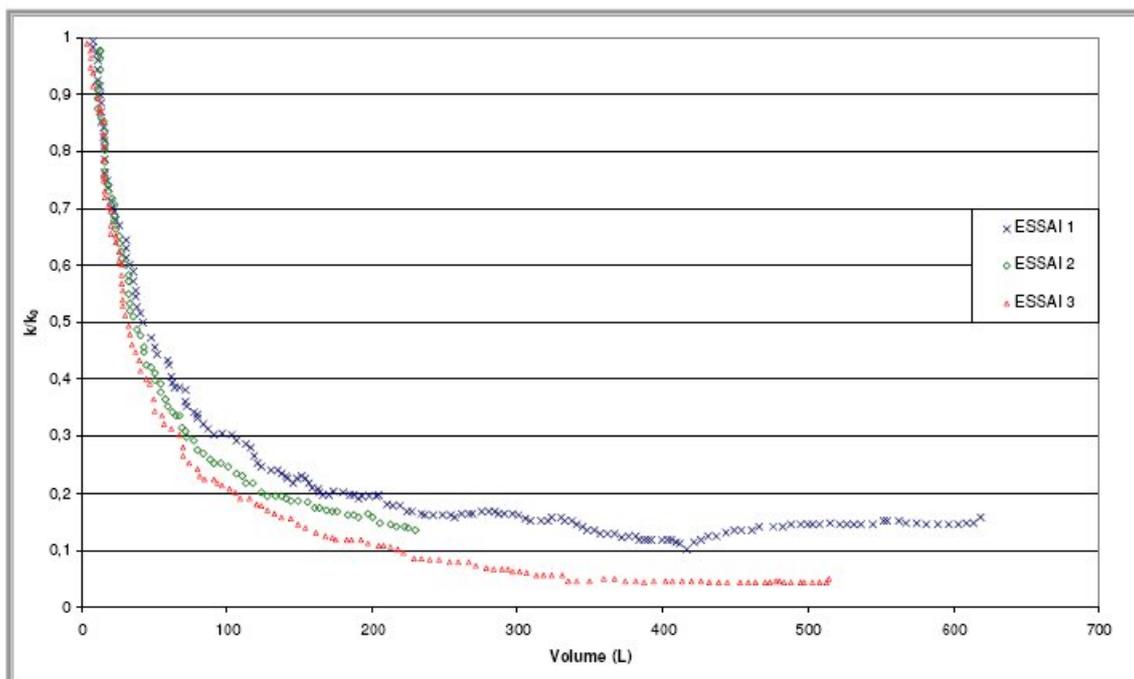


Figure 28 – Variation de la conductivité hydraulique en fonction du volume filtré (Courcelles, 2007)

L'expérience montre également que le front de colmatage des carbonates avance à une vitesse supérieure au front de colmatage des hydroxydes métalliques.

Enseignements et recommandations

Le colmatage du filtre d'oxydes de magnésium est donc principalement lié à la présence dans ce filtre de CaO, qui après dissolution, conduit à la formation de calcite dans le filtre. Il est donc préconisé de lessiver le filtre, avant son utilisation, de manière à éliminer les impuretés de CaO. Ce nettoyage devrait être réalisé à l'eau distillée de manière à ne pas introduire d'autres impuretés. Dans le cas d'un volume trop important de filtre, le dimensionnement du filtre devra prendre en compte la conductivité hydraulique résiduelle liée au colmatage partiel par la calcite.

Dans le cas de la réalisation d'un filtre au sein d'eaux souterraines carbonatées, il est recommandé de réaliser un pré-filtre capable de retenir la précipitation de CaCO₃. Le dimensionnement du pré-filtre devra prendre en compte un temps de résidence suffisamment long pour atteindre l'équilibre entre la solution et les précipités de calcite, notamment lorsque des ions inhibiteurs de la réaction de précipitation sont présents. En effet, la présence d'ions Cu²⁺ et Zn²⁺ peut ralentir la précipitation de la calcite dans le pré-filtre et conduire au colmatage des premiers centimètres du filtre. Par ailleurs, contrairement au matériau utilisé dans le cadre de ces essais, le pré-filtre devra être composé de matériau réactif classique mélangé à des graviers inertes plus grossiers pour éviter son colmatage.

Les portes filtrantes seront alors composées de deux éléments : un pré-filtre avec une très grande porosité, capable de retenir les précipités parasites, et un filtre classique, dont la granulométrie plus fine permet de retenir l'ensemble des ions métalliques (Courcelles, 2007).

3.5.4 Essai expérimental, problématique de la remobilisation des métaux

La réduction microbiologique a été étudiée pour une large gamme de métaux. L'activité bactérienne anaérobie réduit les métaux en précipités insolubles : oxydes (exemple Cr₂O₃, UO₂), sulfures (FeS, MnS, FeAsS, AsS₂, MoS₂) ou forme élémentaire (Se). Deux types de bactéries peuvent être utilisées dans la réduction des métaux : les bactéries sulfato-réductrices et *dissimilatory metal reducing bacteria* (DMRB). La croissance de ces bactéries peut être stimulée par une BPR apportant les sources de carbone organique. Les métaux sont immobilisés dans la barrière.

Certains auteurs se sont intéressés à l'étude de la stabilité de ces phases sur le long terme, avec les changements des conditions géochimiques des eaux souterraines. Il serait en effet néfaste qu'une remise en solution de ces précipités vienne générer une pollution secondaire des eaux souterraines. Thomson et al. (2001) se sont intéressés à la réduction bactérienne de l'arsenic, du sélénium ainsi qu'à leur processus de remobilisation. Le système expérimental utilise des colonnes de sables et la mise en culture de la bactérie sulfato-réductrice *D. desulfuricans*. Les résultats montrent que l'arsenic est réduit en une phase cristalline de sulfure d'arsenic (AsS, As₂S₃) et le sélénium en forme élémentaire.

Des tests de « *toxicity characteristics leaching procedure* » (test de l'USEPA qui consiste à mixer l'échantillon avec une solution acide) et des tests de relargage (dont un test d'une durée de 3 mois) sont réalisés sur les échantillons des colonnes. Les résultats montrent que les métaux sont remobilisés, mais que le taux de relargage est très faible. Au début du test de relargage, les métaux qui n'étaient pas totalement associés à la biomasse sont remobilisés facilement, le taux de relargage diminue ensuite pour se stabiliser. Au bout de trois mois, les concentrations en métaux remis en solution restent inférieures aux concentrations limites pour les eaux potables (Thomson et al., 2001).

3.5.5 Essai sur site : calcite, compost et limaille de fer (Aznalcóllar, Espagne)

En 1998, la rupture du bassin de décantation de la mine de zinc d'Aznalcóllar en Espagne (Andalousie) a entraîné la pollution de l'aquifère alluvial de la rivière Agrio. Il s'agit d'une pollution acide riche en métaux lourds (zinc principalement) et en sulfates.

Les concentrations de l'aquifère sont élevées en cadmium, zinc et sulfates, le pH est faible (Tableau 24).

Site	Mine de zinc
Ville, pays	Aznalcóllar, Espagne
Date de mise en place	Octobre 2000
Type de tranchée	Funnel and Gate, site pilote
Réactif	Calcite, compost et limaille de fer
Longueur	120 m
Largeur	1,4 m
Profondeur	4 à 8 m de profondeur
Polluant	pH<4 - Zinc (15 mg/L) – Al (10 mg/L) – Cu (1 mg/L) – SO ₄ ²⁻ (1000 mg/L)

Tableau 24 – Description du site pilote d'Aznalcóllar (Espagne) pour le traitement d'une pollution acide par un mélange de compost, calcite et limaille de fer

Objectifs recherchés et solution retenue

Le traitement par BPR a été retenu, les matériaux réactifs ont été choisis sur la base des objectifs suivants :

- La BPR doit réguler l'acidité et traiter les pollutions en métaux lourds,
- Les concentrations élevées en sulfates doivent être abaissées,
- Les matériaux doivent être suffisamment perméables pour ne pas modifier les écoulements de l'aquifère,
- La BPR doit être durable et effective sur plusieurs années, elle ne doit pas se colmater,
- Les coûts doivent être raisonnables.

En septembre et octobre 2000, il a été construit une BPR constituée de trois modules (Funnel and Gate), les matériaux réactifs retenus pour le traitement des eaux souterraines sont : calcite, compost végétal et limaille de fer (Bolzicco et al., 2001). Le procédé recherché est la précipitation des métaux lourds sous forme de sulfures en favorisant l'activité biologique. La calcite permet l'augmentation du pH.

La barrière présente une longueur totale de 120 m, chaque module de réactif présente une longueur de 30 m, séparés par 10 m de matériaux inertes peu perméables. Ce type de barrière *Funnel and Gate* permet de réduire les coûts de réactifs et de faciliter les interprétations des suivis (Bolzicco et al., 2001). L'épaisseur de la barrière est de 1,4 m. Le matériel réactif est ancré dans le socle marneux sur une profondeur de 0,5 m, et s'étend jusqu'à une profondeur de 0,8 m sous le niveau phréatique. Au dessus, il est utilisé un matériel peu perméable afin de limiter les coûts et l'oxydation du matériel réactif.

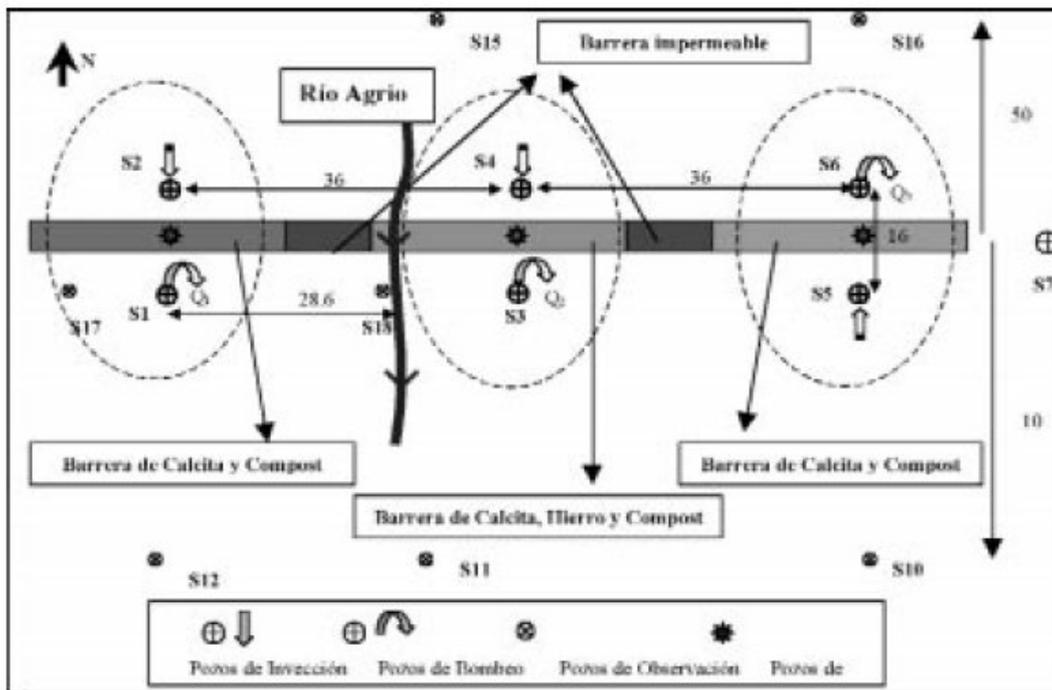


Figure 29 – Plan schématique de la BPR de type *Funnel and Gate* d'Aznalcóllar en Espagne (Bolzicco et al., 2001)

Les trois cellules réactives sont de compositions différentes :

- Cellule ouest (rive droite) : 50% calcaire et 50% compost-1 ;
- Cellule centrale : 46% calcaire; 46% compost-2; 8% fer ;
- Cellule est (rive gauche) : 66% calcaire et 33% compost-2.

Sur site, le temps de résidence dans les cellules est de un à deux jours.

Des piézomètres sont situés en amont, en aval et à l'intérieur de la barrière. A l'intérieur de la barrière, des piézomètres sont installés en limite amont et en limite aval de manière à étudier l'évolution géochimique des eaux au passage de la BPR.

Le suivi des eaux souterraines durant une année (octobre 2000 à octobre 2001) montre les résultats suivants (Bolzicco et al., 2001) :

- Cellule ouest (rive droite) : Les résultats ont été décevants, le pH n'a pas augmenté et la concentration en zinc n'a pas baissée. La barrière s'est colmatée, le compost-1 contenait des argiles qui au contact de l'eau ont gonflé, la porosité de la barrière a diminué. Le compost-1 n'a pas fonctionné hydrauliquement comme il était prévu suite aux essais de laboratoire.

- La cellule centrale a très bien fonctionné durant trois mois. Le pH a augmenté pour atteindre des valeurs de 6 et les concentrations en zinc ont diminué pour atteindre des concentrations admissibles (inférieures à 1,5 mg/L). Après cette période de fortes pluies ont provoqué l'inondation des terrasses alluviales et de certains piézomètres de suivi. Les campagnes suivant ces fortes pluies montrent une détérioration de l'activité de la barrière : les pH baissent et les concentrations en zinc augmentent. Durant cette période de hautes eaux, des hypothèses sont émises pour expliquer cette perte d'efficacité : il est possible que les flux se soient modifiés et contournent la barrière, ou que des sources de zinc soient lessivées, ou bien que la barrière se soit colmatée par des particules fines (Bolzicco et al., 2001). Cependant, après cet épisode, en conditions hydrogéologiques normales, le fonctionnement de la cellule redevient efficace (ce qui élimine la dernière hypothèse) (Gibert et al., 2004).
- La cellule de la rive gauche fonctionne de manière équivalente à la cellule centrale.

Les résultats du suivi sur 18 mois montrent que les concentrations en sulfates sont identiques en amont et en aval de la barrière et que l'activité bactérienne est faible. La fixation des métaux n'est donc pas liée à l'activité bactérienne.

Des essais en laboratoire sont réalisés sur une colonne remplie d'un mélange de porosité 0.35, composé d'un compost municipal et de calcite. L'eau testée est une eau synthétique reproduisant une eau d'un drainage minier acide. Le flux testé est supérieur à 0,5 m par jour (temps de résidence de 0,47 jour). Les résultats montrent que l'acidité est neutralisée et que les métaux sont fixés par la colonne, mais peu de sulfures métalliques sont précipités. La fixation des métaux est principalement liée à la précipitation d'oxyhydroxydes métalliques, à la co-précipitation avec des phases secondaires et à l'adsorption sur les surfaces du compost. Les deux derniers mécanismes sont principalement significatifs pour le zinc. Il est estimé qu'avant la saturation du compost, 60% du zinc est fixé par co-précipitation avec le fer et les oxyhydroxydes d'aluminium et que 40% du zinc est fixé par adsorption sur le compost (Gibert et al., 2004).

Le suivi de la BPR sur 18 mois et les tests au laboratoire sur le compost permettent de conclure les points suivants (Gibert et al., 2004) :

- o Le compost utilisé dans la BPR et celui utilisé dans la colonne ne sont donc pas de bons milieux nutritifs pour le développement des bactéries sulfato-réductrices.
- o La neutralisation de l'acidité dans la BPR et dans la colonne est liée à la dissolution de la calcite. Cette neutralisation est moins efficace dans la BPR car la taille des grains est plus élevée dans la BPR (plus faible surface réactive) et parce qu'une partie des eaux souterraines contourne la BPR.
- o Dans la BPR, l'efficacité de fixation de l'aluminium est liée au pH, le taux de fixation augmente lorsque le pH atteint la valeur de 5 (précipitation sous forme d'oxyhydroxydes).
- o Il a été estimé qu'après 6 mois de fonctionnement de la barrière, le compost est saturé et que la fixation du zinc est uniquement liée à la co-précipitation. Avant la saturation du compost, l'adsorption du zinc sur le compost est le mécanisme dominant de la dépollution des eaux.

3.5.6 Essai sur site : milieux réactifs organiques associé à de la calcite ou à des stériles de chaudière (Shilbottle, Grande Bretagne)

La pollution est un drainage minier acide provenant d'un terril d'ancienne houillère, située à Shilbottle, au Nord-Est de l'Angleterre. La technique de dépollution qui a été retenue est la mise en place d'une BPR, cette technique a été choisie car elle ne nécessite pas l'acquisition d'une grande surface de terrain (Bowden et al., 2005).

Dans l'aquifère, les concentrations sont élevées en fer, aluminium, manganèse et le pH est faible (Tableau 25).

Site	Ancienne Houillère
Ville, pays	Shilbottle, Northumberland, Grande Bretagne
Date de mise en place	2002
Type de tranchée	Mur continue
Réactif	Purin, compost et calcite ou stérile de chaudière
Longueur	170 m
Largeur	2 m
Profondeur	3 m de profondeur
Polluant	pH=4 - Fer (700 mg/L) – Mg (240 mg/L) – Al (300 mg/L)

Tableau 25 – Description de la BPR de l'ancienne houillère de Shilbottle (Grande Bretagne) pour le traitement d'une pollution acide par un mélange de compost, purin et calcite ou stériles de chaudière

Le terril est implanté sur une couche argileuse de sédiments glacières qui fournit une base imperméable. La BPR est ancrée dans ce socle imperméable sur 0,5 m. La BPR est construite en deux sections rectilignes de manière à intercepter les flux issus du terril, une première section de 140 m de long et une seconde section de 30 m de long.

Le traitement du drainage minier acide par la BPR est basé sur la réduction des sulfates en sulfures et la précipitation des métaux comme sulfures métalliques. Ce mécanisme est anaérobie et nécessite une source d'énergie pour le développement des bactéries sulfato-réductrices (Bowden et al., 2005).

Le milieu réactif retenu est composé de trois matériaux : 25% de purin de cheval, 25% de compost et 50% d'un agrégat. Cet agrégat est de trois types et les trois milieux réactifs sont testés (Figure 31) :

I : calcite de 10 mm (plus grande surface active que la calcite de 20 mm) ;

II : calcite de 20 mm ;

III : Stérile de chaudière (moins cher que la calcite et bonne capacité de neutralisation acide).

Les matériaux organiques favorisent le développement de l'activité des bactéries sulfato-réductrices (précipitation des métaux et alcalinité), la calcite et les stériles de chaudière permettent l'augmentation du pH (alcalinité et précipitation des métaux).

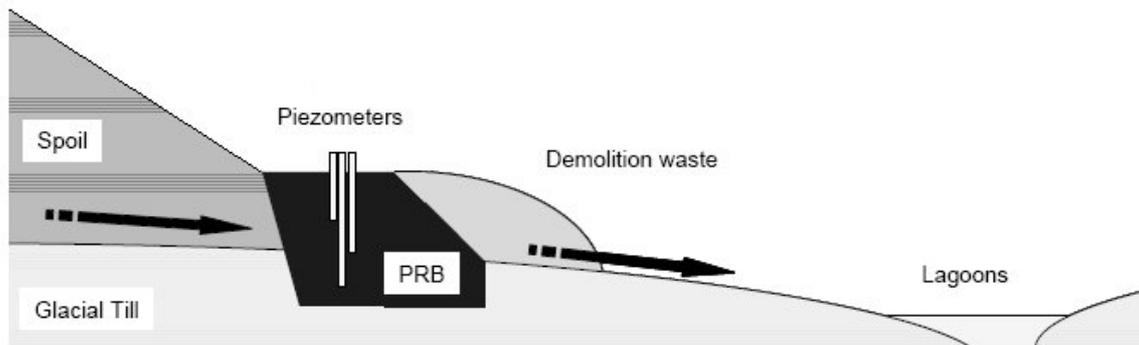


Figure 30 : Coupe schématique de l'emplacement de la BPR à la base du terril, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005)

Après deux ans de suivi, les résultats montrent l'efficacité de la BPR : diminution des concentrations en métaux et augmentation du pH. Un résultat important est la diminution des concentrations en manganèse et zinc, qui sont des métaux généralement difficiles à éliminer lorsque les concentrations en fer sont élevées. Les taux d'élimination des polluants sont les suivants : 96% pour le fer, 78% pour le zinc, 71% pour le nickel, 52 % pour le manganèse et 59% pour les sulfates (Bowden et al., 2005).

Le suivi des eaux souterraines autour de la BPR montre qu'une partie des eaux court-circuite la barrière actuelle et n'est pas traitée, il a donc été prévu la mise en place d'un troisième tronçon de BPR pour que l'ensemble des eaux souterraines soient interceptées.

Cet exemple d'application montre un traitement par BPR d'un drainage minier acide à l'aide de matériaux originaux et de faibles coûts.

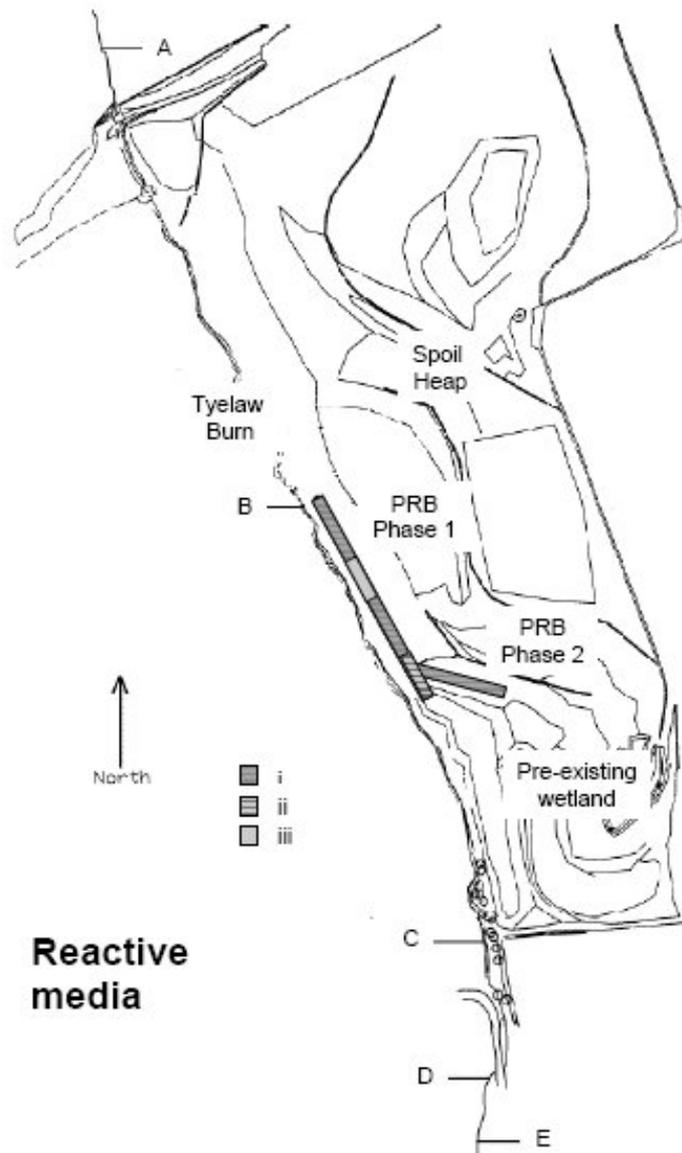


Figure 31 : Emplacement des deux tronçons de BPR et des trois milieux réactifs, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005)

4 Identification des principaux verrous et freins scientifiques et techniques expliquant le faible développement industriel

4.1 ETAT DES LIEUX ET METHODOLOGIE

La synthèse précédente a permis de détailler l'état actuel de l'utilisation des BPR pour les métaux et métalloïdes ainsi que les problématiques liées à leur mise en place et leur utilisation.

Ainsi, en Europe le nombre de BPR pour le traitement des métaux et métalloïdes est très faible, inférieur à 10 sites. Aux Etats-Unis, la technique paraît bien plus développée et semblerait faire partie des techniques prises en considération pour la dépollution des métaux et métalloïdes (27 sites recensés pour la dépollution des métaux / métalloïdes) au même titre que les autres techniques conventionnelles (pompage et traitement...). Les barrières à réactifs de fer à valence zéro sont actuellement les plus utilisées.

Henderson et Demond (2007) ont mené une analyse détaillée des paramètres contribuant à l'échec des installations de BPR de fer à valence zéro. Ils notent que les causes les plus fréquentes d'échecs sont les paramètres de dimensionnement (mauvaise caractérisation hydraulique du site avant l'installation de la BPR). La perte de réactivité ou le colmatage, via les précipitations minérales, sont une cause moins fréquente de l'échec de la dépollution, bien que ces facteurs limitent la durée de vie de la BPR sur le terrain.

Ces échecs de dépollution via la mise en place de BPR (le paragraphe 3 en décrit quelques cas) sont un des facteurs technique freinant le développement de cette méthodologie.

Le présent chapitre vise à décrire plus en détail les freins relatifs au développement actuels des BPR, ces freins sont de plusieurs types :

- Freins structurels à l'innovation en général (*Environmental Technology Verification* par exemple),
- Freins à la mise en place de sites ateliers, en se basant sur le cas particulier de la France,
- Freins administratifs et réglementaires,
- Freins financiers,
- Freins techniques, mis en évidence dans le paragraphe 3.

Seuls les freins techniques et financiers sont spécifiques aux BPR, les autres freins sont des facteurs affectant le développement des techniques de dépollution innovantes en général.

Certains éléments présentés dans ce chapitre, notamment sur les freins structurels et sur les freins à la mise en place de site atelier en France, sont principalement issus d'une étude BRGM (Archambault et al., 2007) analysant les freins à la mise en place de techniques de dépollution innovante en France et en Europe, et aux résultats du groupe de travail EURODEMO (action de coordination sur trois ans financée par la Commission Européenne dans le cadre du 6^{ème} PCRD).

4.2 FREINS STRUCTURELS A L'INNOVATION

L'objectif principal d'EURODEMO est d'accroître l'acceptation et d'activer la confiance du marché dans les technologies innovantes de dépollution à travers l'Europe.

Les réunions de travail réalisées dans le cadre du programme EURODEMO ont permis de mettre en évidence plusieurs freins à l'innovation dans le domaine des techniques de traitement (Archambault et al., 2007) :

- Contexte législatif : textes de lois inappropriés (législation sur les déchets, problématiques liées à l'utilisation de produits chimiques et biologiques...) et complexes (mise en place de projets de démonstration difficile). De plus, les textes de lois considèrent encore peu le concept de développement durable et de coût environnemental.
- Contexte économique : manque d'outils économiques permettant de promouvoir les technologies propres.
- Manque de données fiables et validées :
 - Manque de projets de démonstration et d'informations techniques fiables et validées (communication transparente sur les succès et les échecs, informations sur les coûts...).
 - Manque d'information fiable sur les performances des techniques.
 - Barrière de langage entre les différents pays européens.
 - Manque de documents synthétiques et compréhensibles.
 - Connaissance et expertise limitée :
 - Le manque d'expertise et la limitation des connaissances sont considérées comme une barrière significative à l'innovation. Un manque de savoir et d'expertise va favoriser les techniques conventionnelles (pompage-traitement par exemple) au détriment des technologies innovantes.
 - Un nombre très limité d'experts est informé sur les projets européens et le travail de recherche, l'information sur ces projets reste complexe (barrière de la langue, documents spécialisés, complexité des réseaux de recherche européens). Ceci provoque un écart de connaissance important entre ces experts et chercheurs et les ingénieurs opérationnels.
 - Le manque de communication et de coopération parmi les différents acteurs de la décision, notamment entre l'administration et le secteur privé.
 - Réticence de l'administration pour les technologies innovantes par peur des responsabilités prises en cas d'échec (risques sur la santé humaine ou sur l'environnement). Le manque de confiance des autorités est mentionné comme un facteur limitant la sélection et la promotion des technologies innovantes. Les autorités vont tendre à rechercher une technologie fiable et approuvée même si elle s'avère plus coûteuse.

En France, de manière générale, les freins à l'innovation sont liés à la structuration historique de la R&D :

- les travaux des laboratoires publics relèvent surtout de la recherche fondamentale et les applications sur site pilote sont rares, le transfert de compétence entre recherche et marché du traitement reste encore très difficile ;
- la recherche menée par les entreprises de dépollution ou par les bureaux d'études reste marginale et les résultats sont souvent confidentiels (propriété industrielle).

Malgré le développement récent des GIS (Groupement d'intérêt scientifique) et des pôles de compétitivités qui permettent un partenariat public/privé, aucun réseau d'acteurs formel n'existe actuellement pour mettre en commun et valoriser les résultats de la recherche publique et privée. Il existe peu de grands projets de recherche menés en coopération entre les différents laboratoires. Les laboratoires publics sont encore faiblement engagés dans des partenariats de recherche avec les industriels de la dépollution (ADEME-ADIT, 2006).

Cependant, le réseau d'acteurs existe, les laboratoires publics œuvrant dans le domaine de la dépollution des sols et des eaux souterraines se connaissent et les chercheurs ont des occasions de rencontrer les industriels de la réhabilitation de sites contaminés lors des manifestations ou colloques nationaux (colloques AdebioTech, ADEME, APESA...), de réseau (par exemple SOLBIOTECH pour les acteurs impliqués dans le transfert de technologies), du salon Pollutec, et de divers ateliers ou

séminaires. Néanmoins, ces rencontres sont encore peu développées et il n'existe pas de réseau formel d'information sur les sites pilotes et les projets de démonstration.

4.3 FREINS A LA MISE EN PLACE DE SITES ATELIERS EN FRANCE

La réunion de lancement du groupe MIROIR en juin 2006 ainsi que la réunion SOLBIOTECH de juin 2007 ont permis de soulever les principaux obstacles à la mise en place de sites ateliers et de projets de démonstration en France.

Freins financiers

Les maîtres d'ouvrages sont peu enclins à développer des projets de démonstration car ils n'ont pas d'avantages financiers à le faire. La rémunération des bureaux d'études et des entreprises de dépollution tend à favoriser des techniques vérifiées et avérées même si au final elles s'avèrent plus coûteuses financièrement pour le responsable du site ou l'aménageur. De plus, dans la pratique, les bénéfices environnementaux des technologies émergentes par rapport aux technologies conventionnelles (génération de déchets, de gaz à effets de serre...) ne rentrent pas dans l'analyse coût-bénéfice globale du projet de dépollution. Ce point devrait cependant être mieux pris en compte, les nouveaux textes sur la gestion des sites pollués (MEDAD, 2007) préconisant une analyse coût-bénéfice qui prenne en compte le bilan environnemental global de l'opération de dépollution.

Dans ce cadre, des incitations financières prenant en compte les aspects développement durable et gains sur l'environnement du projet (analyse du cycle de vie) pourraient permettre de promouvoir les projets de démonstration des technologies innovantes sur des cas concrets de pollution.

Des soutiens financiers d'organismes publics de référence pourraient permettre aux maîtres d'ouvrages de s'engager sur des actions de démonstration.

Freins administratifs et réglementaires

D'une part, le Code des marchés public est très strict et peu propice à l'innovation. L'attribution des marchés tend à favoriser les techniques conventionnelles au profit des technologies innovantes.

D'autre part, la législation française ne définit pas de manière globale l'interface entre les responsabilités du propriétaire du site et du démonstrateur ainsi que les conditions administratives requises pour ces essais (problématique de l'utilisation de produits chimiques ou biologiques).

Sur ce point la réponse actuelle du ministère en charge de l'Ecologie est la suivante (SOLBIOTECH, 2007) :

Afin de ne pas pénaliser la mise en œuvre de techniques de dépollution, le MEDAD n'envisage pas de rubrique spécifique dans la nomenclature installations classées et/ou de requérir une nouvelle autorisation (délai d'obtention d'une autorisation de l'ordre de 1 an).

Dans le cas des Installations Classées (IC) : la demande d'un complément à l'autorisation actuelle est suffisante. Ceci n'est pas la position juridique partagée de tous les acteurs.

Dans le cas des autres sites : le cadre réglementaire est à définir en lien avec les travaux conduits avec le Ministère de l'Équipement.

Il n'y a donc pas de volonté de globalisation, l'analyse doit se faire au cas par cas pour ce type d'opérations. Une étude devrait être menée par l'ADEME pour lever les verrous actuels à la mise à disposition de sites ateliers (conditions de responsabilité, contraintes juridiques et administratives, modalités d'accès au site...).

Freins techniques

Les entreprises de dépollution seraient favorables à la réalisation de projets de démonstration sur des sites « ateliers » de l'état proposés par un organisme public de référence comme cela se fait aux Etats-Unis sur les sites de l'armée et du département de l'énergie. Ces sites ateliers pourraient jouer

le rôle de tests pour étudier et démontrer les performances à long terme de techniques de dépollution innovantes (comme c'est le cas des BPR).

4.4 FREINS ADMINISTRATIFS ET REGLEMENTAIRES

4.4.1 Cadre général de la réglementation en France

En France, la législation ne fournit pas de recommandations ni de contre-indications sur les techniques de gestion et de réhabilitation des sites pollués. Il est laissé au responsable du site la décision du choix de la technique de réhabilitation. Jusqu'en 2007, seules des contraintes en termes d'atteinte des objectifs de réhabilitation étaient demandées par l'administration (circulaire du 10 décembre 1999). La solution est ensuite discutée par les autorités compétentes (DRIRE...) puis mise en œuvre par arrêté préfectoral (Darmendrail, 2001).

La politique française en termes de gestion et de réhabilitation des sites pollués est basée sur les principes généraux suivants :

- Principe de précaution, l'absence de certitudes quant à la connaissance scientifique et technique du moment ne doit pas retarder l'adoption de mesures effectives visant à prévenir un risque, ceci à un coût économiquement acceptable.
- Principe de proportionnalité, la précision d'une étude de pollution doit être en équilibre avec la complexité du site d'étude et les risques supposés, ce principe implique la réalisation d'une analyse itérative.
- Principe de spécificité, les objectifs de réhabilitation doivent être déterminés au cas par cas par une approche spécifique au site en question.
- Principe de transparence, les hypothèses permettant de quantifier les risques doivent être présentées et discutées.

Le principe fondateur de la politique française est la notion de dépollution en fonction de l'usage, c'est-à-dire la prise en compte d'un risque de transfert de polluants vers des cibles identifiées.

4.4.2 La circulaire ministérielle du 8 février 2007

Les outils de gestion des sites potentiellement pollués portés par la circulaire du 8 février 2007, font apparaître la notion de « Plan de Gestion » qui fait intervenir un bilan « coût-avantage ». Le « Plan de Gestion » retenu correspondrait au bilan « coût-avantage » le plus favorable en veillant toutefois à privilégier les options qui permettent d'éliminer en premier lieu la source de pollution et en second lieu la désactivation des voies de transfert (Courrier Ministériel du 08 février 2007. Annexe 1. MEDAD).

Ce bilan « coût-avantage » est basé sur les critères suivants :

- critères techniques et coûts économiques,
- critères socio-économiques et environnementaux,
- perspectives de développement durable et de bilan environnemental global.

Le dernier point vise à intégrer dans le choix du plan de gestion un « écobilan » des scénarii de traitement et rappeler que l'utilisation d'engins de chantier et de transport (dans le cas d'une mise en centre de stockage de terres polluées) a aussi un impact environnemental.

Les techniques passives, telles que les BPR seraient donc privilégiées vis-à-vis de la technique conventionnelle « pompage-traitement » qui nécessite une alimentation énergétique. Cependant, selon la Circulaire ministérielle du 8 février 2007 et sa définition du « Plan de Gestion », les techniques de traitement des eaux souterraines doivent être mises en œuvre simultanément ou après le traitement, au mieux, de la source de pollution. Avant de mettre en place un traitement des eaux souterraines, la source de pollution doit être contrôlée. La maîtrise de la source de pollution permet en outre de limiter le coût de dépollution des eaux souterraines.

« En tout état de cause, dans le cas où la source de pollution ne serait pas encore maîtrisée, même si les impacts se révélaient acceptables au regard des usages constatés, un plan de gestion apparaît tout de même nécessaire pour maîtriser, voir supprimer la source en question. » (Circulaire du 8 février 2007, MEDAD)

« La politique de gestion des risques suivant l'usage ne dispense en aucune manière de rechercher les possibilités de suppression des sources de pollution compte tenu des techniques disponibles et de leurs coûts économiques » (Circulaire du 8 février 2007, MEDAD).

La circulaire du 8 février 2007 permettrait donc de promouvoir des techniques non conventionnelles de traitement des eaux souterraines (BPR, atténuation naturelle) en association à un traitement et/ou une maîtrise de la source de pollution.

4.5 FREINS FINANCIERS

Les freins financiers limitant la mise en place de BPR sont à peu près identiques à ceux empêchant le développement des sites pilotes. De plus, dans le cas précis des BPR, les freins financiers sont principalement liés aux incertitudes sur :

- les coûts des milieux réactifs innovants peu utilisés,
- les coûts de la régénération ou du remplacement du milieu réactif s'il y a une perte d'efficacité de la BPR au cours du traitement (problèmes de colmatage),
- les coûts liés à l'adaptation de la technique au début ou en cours de traitement si la BPR ne s'avère pas efficace (problèmes de dimensionnement, de faible efficacité du réactif...).
- les coûts d'opération et de maintenance : ils ne sont pas très bien définis car les BPR sont des technologies de 15 ans maximum de suivi et très peu d'historiques des coûts sont connus.

Les maîtres d'ouvrages sont peu enclins à mettre en place une technique de dépollution qui présente des incertitudes sur son efficacité et qui s'avère, d'un point de vue technico-économique, difficile à adapter.

Comme il est détaillé au paragraphe 2.4, les coûts de dépollution (construction, opération et maintenance) des eaux souterraines via la technique BPR seraient plus faibles, après 5 ans de fonctionnement, que ceux liés à la technique conventionnelle de « pompage-traitement ». Cependant, la position du seuil de rentabilité par rapport à la technique « pompage-traitement » est directement liée aux coûts d'opération et de maintenance. Les variables critiques pour évaluer ces coûts sont la longévité de la barrière, la fréquence et l'ampleur des opérations de maintenance sur le réactif. Ces variables entraînent des incertitudes sur la rentabilité et les coûts à long terme des BPR (Gaboriau et al., 2006).

4.6 FREINS TECHNIQUES A LA MISE EN PLACE DE BPR

De manière générale, un des freins techniques au développement des BPR est l'incertitude sur son efficacité à long terme, notamment liée au problème de colmatage. Cette problématique est liée principalement au court retour d'expérience sur cette technique de dépollution. Le suivi des BPR n'a que quelques années (suivi de 10 ans maximum sur quelques BPR), il est donc difficile d'avoir un retour d'expérience sur un traitement complet qui peut durer 30 à 40 ans. Il existe également un manque de communication sur les projets, les expériences et les échecs (confidentialité des études). Mais, selon le travail de Henderson et Demond (2007), la perte de réactivité de la BPR serait une cause moins fréquente de l'échec de la dépollution, que celles liées au mauvais dimensionnement initial de la BPR (voir paragraphe 4.1).

4.6.1 Incertitudes sur le dimensionnement de la BPR

Le dimensionnement de la BPR en longueur et profondeur doit pouvoir intercepter la totalité du panache et éviter les effets de contournement de la pollution. Ces deux paramètres sont

principalement dimensionnés suite aux investigations de terrain qui permettent de localiser le panache en trois dimensions. Cependant, de nombreuses applications ont montré un problème de dimensionnement de la BPR. Le problème de l'évaluation de la profondeur de la BPR peut être lié à la variation de la profondeur du substratum dans l'espace ou bien à un passage irrégulier ou progressif des alluvions perméables à l'aquitard (voir le cas particulier du site de ASARTO, Montana, USA au paragraphe 3.2.4).

Dans tous les cas, des investigations de terrain plus précises permettraient de réduire les incertitudes, ou bien un dimensionnement majorant de la BPR permettrait de prendre en compte les incertitudes.

La largeur de la BPR est plus difficile à estimer. C'est cette dimension qui va permettre de jouer sur le temps de séjour du polluant (et donc sa dégradation ou fixation) et sur la performance à long terme de la BPR. Elle ne doit pas être trop courte, car la BPR pourrait se saturer et perdre de son efficacité, ou bien le temps de résidence pour dépolluer les eaux souterraines pourrait être insuffisant. Elle ne doit pas être inutilement trop longue car le coût du matériau est directement proportionnel à cette largeur.

Une mauvaise mise en place de BPR (dimensions insuffisantes) peut limiter l'efficacité de la dépollution :

- dès le début du traitement si le panache contourne la BPR ou si le temps de résidence est trop faible,
- ou bien à moyen ou long terme si la barrière se colmate ou si les conditions hydrogéologiques changent (période de hautes eaux par exemple).

Le présent rapport décrit deux cas d'application (Kolding au Danemark et Oak Ridge Y12 aux USA) où le traitement par BPR s'est avéré un échec, il s'agit de deux milieux hydrogéologiques hétérogènes et à faibles perméabilités. Les BPR sont plus difficilement adaptables à des milieux complexes de faibles perméabilité ou de perméabilité de fracture. Les caractérisations hydrogéologiques préalables doivent permettre de mettre en évidence la complexité du milieu.

Un mauvais dimensionnement de BPR entraîne donc des coûts supplémentaires importants car il est difficile d'ajuster simplement la technique en fonction des performances mesurées. Si la BPR ne fonctionne pas, les solutions d'adaptation sont compliquées à mettre en œuvre et économiquement désavantageuses : extraire les matériaux et redimensionner la BPR existante ou réaliser une nouvelle BPR, ou extraire les matériaux et les remplacer par des matériaux régénérés, ou bien changer de technique de dépollution.

La difficulté d'ajustement de la méthode de dépollution par BPR (critères techniques et économiques), en fonction des performances mesurées au cours du temps, est un des paramètres qui va entraîner les professionnels de la dépollution vers des méthodes plus conventionnelles (pompage/traitement par exemple).

4.6.2 Milieux réactifs et performance à long terme

Fer à valence zéro

Il a été mis en évidence sur la base de plusieurs application de BPR, que la réactivité des granules de fer à valence zéro décline avec le temps. Cette perte d'efficacité est principalement liée à la précipitation sur le fer, de composés issus naturellement des eaux souterraines (FRTR, 2002).

Certains auteurs (voir paragraphe 3.2.1) indiquent que ces précipités formés à la surface du fer pourraient permettre de fixer les métaux/métalloïdes polluants grâce à des réactions de précipitation ou d'adsorption secondaire. La perte d'efficacité ne serait donc pas aussi importante que prévue.

Dans le cas d'une BPR de fer à valence zéro, les facteurs affectant la performance à moyen et long terme du milieu réactif ont été étudiés en laboratoire et sur quelques sites pilotes (notamment sur le site de Elizabeth City aux USA, voir paragraphe 3.3.4). De nombreuses applications ont montré le bon fonctionnement de ce matériau réactif. Cependant de nombreuses incertitudes résident sur les mécanismes de perte de performance, sur l'impact des conditions hydrogéologiques et hydrogéochimiques et sur les relations biochimiques.

Autres milieux réactifs

Pour les autres milieux réactifs, jusque là moins utilisés, les recherches sur les performances à long terme et les sites pilotes sont plus rares. Les acteurs de la dépollution seront donc encore plus sceptiques sur la performance à long terme de cette solution technique, et plus frileux à mettre en place des solutions innovantes.

Régénération du réactif

Les méthodes de régénération du réactif *in situ* en cas de colmatage sont peu connues, et relativement peu d'études se sont tournées sur cette problématique. Ce point doit pourtant être étudié avant la mise en place du milieu réactif dans le sol. C'est pourquoi en France, les axes de recherche concernant les BPR sont principalement basées sur des systèmes à cartouches de réactif amovible (procédé panneau-drain® de Solétanche-Bachy).

Les travaux de Courcelles (2007) étudient les phénomènes de colmatage du filtre d'alumine activée par des précipités et des MES et les méthodes de régénération possibles (voir paragraphe 3.2.3). Dans le cas de rétention de MES, les essais de décolmatage sont plus concluants. Lorsque les forces électrostatiques entre le filtre et les MES sont faibles (cas de la fumée de silice), une simple percolation en sens inverse permet de nettoyer le filtre. Ces travaux sont applicables au procédé panneau-drain® de Solétanche-Bachy.

Quelques travaux ont été entrepris sur la régénération des BPR de fer à valence zéro via des électrodes et des procédé électrochimiques (voir paragraphe 2.3.2 et travaux de Cundy et al., 2008).

La régénération du milieu réactif devrait faire partie intégrante du projet de BPR, au même titre que le dimensionnement de la BPR et la description de sa maintenance. Face à ces incertitudes, peu d'acteurs de la dépollution se tournent vers la technique BPR.

Evaluation de la performance à long terme

Actuellement, il existe peu de données sur les performances à long terme des BPR appliquées à la dépollution des métaux / métalloïdes. Les suivis les plus anciens de ce type de dépollution sont de l'ordre de 10 années et les données sont rares. Il existe une difficulté à capitaliser l'expérience à partir des projets existants car les informations de surveillance sont souvent non disponibles ou incomplètes (problème pour maintenir opérationnelles les procédures de suivi après plusieurs années d'opération).

Les performances d'un même matériau vont dépendre des conditions hydrogéologiques et biogéochimiques du milieu, il est donc actuellement difficile de prévoir l'évolution des performances à long terme des BPR. Ceci est un frein important car une entreprise de dépollution ne va pas proposer une solution de dépollution si de fortes incertitudes résident quand à son efficacité.

4.6.3 Remobilisation des métaux

Certains auteurs se sont intéressés à étudier la stabilité des précipités métalliques sur le long terme, avec les changements des conditions géochimiques des eaux souterraines (voir paragraphe 3.5.4). Il serait en effet néfaste qu'une remise en solution de ces précipités vienne générer une pollution secondaire des eaux souterraines.

Ces études ont notamment été menées en laboratoire pour l'arsenic et le sélénium réduits par l'activité bactérienne. Les résultats montrent que l'arsenic est réduit en une phase cristalline de sulfure d'arsenic (AsS , As_2S_3) et le sélénium en forme élémentaire. Les tests de remobilisation montrent que ces phases sont stables et que les métaux associés à la biomasse ne sont pas remobilisés facilement.

Mais de manière générale, peu de travaux sont entrepris sur la remobilisation des métaux à long terme, en cas de modification hydrogéologique ou biogéochimique du milieu.

Ce manque de données entraîne des incertitudes sur l'efficacité à long terme des BPR.

5 Orientations et axes de recherche adaptés pour permettre l'émergence et le développement des BPR pour les métaux/métalloïdes

5.1 CONTEXTE

Les BPR sont une technique innovante de dépollution des métaux / métalloïdes encore peu appliquée en Europe. Aux USA, les BPR sont utilisées depuis environ 15 ans, 27 cas d'utilisation pour des pollutions en métaux / métalloïdes sont recensés.

Les freins principaux au développement de cette technique innovante en France sont : le faible nombre d'applications sur site pilote avec un suivi des performances sur le long terme (manque de retour sur expérience), le manque d'outils de communication permettant de promouvoir la technique (guides techniques, forum, site internet...), les incertitudes économiques et techniques sur les performances à long terme des BPR.

Nous notons que le contexte réglementaire (circulaire ministérielle de février 2007) est favorable au développement de techniques passives non consommatrices d'énergie et présentant un impact environnemental faible. La technique de traitement des eaux souterraines par BPR associée à un traitement ou contrôle de la source de pollution serait donc une option de gestion favorisée par la réglementation actuelle en France.

5.2 SUIVI DES SITES PILOTES SUR LE LONG TERME

Il serait important de mettre en œuvre des BPR sur quelques sites pilotes et d'effectuer un suivi scientifique de longue durée pour avoir un retour d'expérience représentatif de l'efficacité technico-économique des BPR.

Des sites pilotes devraient être choisis pour le développement de BPR *in situ*, les résultats devraient être rendus publics et diffusés pour permettre l'accroissement des connaissances dans ce domaine.

5.3 OUTILS DE COMMUNICATION : REDACTION DE GUIDES / OUTILS DE CONCEPTION ET DE SURVEILLANCE DES BPR, FORUM...

5.3.1 Outils actuels de communication sur les BPR en Europe

La principale faiblesse au développement des BPR pour les métaux / métalloïdes est le faible nombre d'outils de communication informant sur la technique, proposant des guides techniques, présentant les expériences, les différents milieux réactifs, les coûts, les limites d'utilisation...

Actuellement en France, le seul document synthétique disponible sur les BPR est le document RECORD/BRGM de mars 2004 synthétisant, pour le traitement des pollutions organiques principalement, les expériences et perspectives (RECORD, 2004).

En Europe, les projets européens avec portail internet informant sur les BPR sont les suivants :

- PEREBAR : un projet européen sur les performances à long terme des BPR

<http://www.perebar.bam.de/PereOpen/PerebarFrameset-0.htm>

- RUBIN: un portail allemand sur les BPR

<http://www.rubin-online.de/english/introduction/index.html>

Ces portails fournissent des retours d'expérience sur des sites pilotes. Mais de manière générale, très peu de données sont disponibles, en Europe, sur l'application *in situ* de BPR pour le traitement des pollutions en métaux / métalloïdes.

Comme il a été noté précédemment (paragraphe 4), les freins techniques principaux à la mise en place des BPR sont les incertitudes sur les performances à long terme et la difficulté à modifier les caractéristiques de la BPR (dimensions, milieu réactif...) à un coût acceptable, en cas de défaut de construction ou de perte d'efficacité.

5.3.2 Guides de conception et de surveillance

De manière à promouvoir l'utilisation des BPR pour la dépollution des eaux souterraines en métaux et métalloïdes, il pourrait être développé un outil d'appui à la conception et à la surveillance des BPR, à destination des bureaux d'études, entreprises de dépollution et administrations. Cet outil technique pourrait détailler les éléments suivants :

- Les domaines d'applicabilité pressentis et les limites de la technique (conditions hydrogéologiques, type de polluants, durabilité, ...). Par exemple le paragraphe 3 présente deux sites de faible perméabilité pour lesquels le traitement par BPR est un échec (sites de Kolding au Danemark et Oak Ridge Y12 aux USA).
- La phase de caractérisation du site, de la pollution et des conditions hydrogéologiques, cette phase est extrêmement importante, puisqu'elle va conditionner le bon dimensionnement de la BPR. Par exemple le paragraphe 3 présente un site pour lequel la profondeur de la BPR a été mal évaluée (site de Asarto, Montana, USA)
- Le choix optimal du milieu réactif,
- La phase de conception et de dimensionnement de la BPR. Par exemple, dans le cas d'un aquifère peu perméable présentant des terrains à granulométrie fine, il est important de bien établir la connexion hydraulique entre la BPR et les terrains naturels (FRTR, 2002).
- L'évaluation de l'efficacité du traitement dans la durée,
- La phase de surveillance de l'efficacité de la BPR et du respect des concentrations de dépollution.

Par exemple, les échantillonnages dans la BPR et autour de celle-ci nécessitent des méthodes de prélèvements spécifiques de manière à collecter des échantillons représentatifs. Notamment, les échantillons doivent être collectés de manière à ce que le temps de résidence de l'échantillon soit représentatif du passage des eaux souterraines dans la BPR (FRTR, 2002).

Les piézomètres de suivi doivent être placés en amont, en aval et dans la BPR, ainsi qu'à ses extrémités de manière à vérifier si l'ensemble du panache est bien capté par la BPR. Dans les cas de configuration « funnel and gate », il est nécessaire de vérifier l'imperméabilité des tronçons de barrière. La caractérisation du panache et du fonctionnement de la BPR doit être également réalisée en profondeur pour vérifier l'absence de fuite du panache en profondeur, sous la BPR. Certains auteurs implantent les piézomètres de surveillance, sur la base des résultats d'une modélisation hydrogéologique, comme MODFLOW (FRTR, 2002).

En cas de perte d'efficacité de la BPR, un plan d'investigations et d'échantillonnages additionnels devrait être mis en place : augmentation de la fréquence des prélèvements, utilisation de traceurs, carottage de la BPR et prélèvement de milieu réactif. Lors des études de réalisation de la BPR, un plan de secours en cas d'inefficacité de la BPR devrait être également étudié (modification de la BPR ou utilisation de technologies alternatives) (FRTR, 2002).

De plus les milieux réactifs, s'ils sont mal compris, peuvent se dégrader et générer des polluants supplémentaires indésirables dans les eaux souterraines en aval de la barrière. Il y a donc lieu d'utiliser des milieux réactifs connus et qui ont été soumis préalablement à des expérimentations en laboratoire, dans les conditions géochimiques de la nappe d'eau souterraine (voir paragraphe 5.4). Un guide détaillant, pour chacun des milieux réactifs, ses applications et ses limites, permettrait d'orienter le choix d'un milieu adapté au polluant et aux conditions géochimiques de la nappe.

Un document pourrait également faire une analyse de l'impact environnemental potentiel des BPR en fonction des milieux réactifs ainsi qu'un écobilan de cette technique innovante prenant en compte :

- la génération de polluants secondaires ou la dégradation du milieu réactif,
- la consommation de réactif.

Ces guides, outils pour la mise en place d'une BPR efficace et durable, permettraient de favoriser le développement des BPR et de limiter les incertitudes de l'opérateur sur l'efficacité de la solution de traitement retenue. En effet, un des freins à la mise en place des BPR est l'incertitude sur l'efficacité à long terme de cette solution (problèmes de colmatage, de réactions chimiques indésirables...).

Ces guides pourraient également proposer, en concordance avec les préconisations du Ministère en charge de l'environnement (Circulaire de février 2007), des solutions de dépollution **combinée** faisant intervenir deux techniques de dépollution et montrant l'intérêt de la solution au niveau du bilan environnemental et technico-économique.

Par exemple, le couplage entre une BPR et une dépollution localisée des sources de pollutions des sols peut permettre de réduire la durée de dépollution des eaux souterraines et améliorer l'efficacité de la BPR.

5.3.3 Portail internet de diffusion de l'information

De plus, un portail internet pourrait permettre de mettre à disposition, au fur et à mesure du développement de la technique, les avancées dans le domaine des BPR, les retours d'expérience, un forum de discussion...

Pour cela, un portail internet existant pourrait être utilisé, par exemple le portail sur les sites pollués du Ministère en charge de l'environnement (<http://www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr/>).

5.4 ETUDE DES PROBLEMATIQUES HYDROGEOLOGIQUES ET DIMENSIONNEMENT

La majorité des travaux de recherche concernent les problématiques liées aux relations géochimiques et au colmatage, peu d'études concernent les problématiques hydrauliques et les flux dans la BPR. Pourtant cet axe est important puisque la majorité des cas d'échec de la dépollution recensés pour les BPR de fer à valence zéro (le réactif le mieux connu) sont liés à un problème de dimensionnement initial (Henderson et Demond, 2007).

La compréhension des propriétés hydrologiques des aquifères et des milieux réactifs, tels que la porosité, la répartition des perméabilités, les gradients hydrauliques, les vitesses de flux sont des facteurs importants dans le dimensionnement de la BPR. Deux problématiques nécessitent une connaissance spatiale et temporelle des conditions hydrogéologiques (Wilkin et al., 2003) :

1/ le panache de pollution : s'assurer que le panache est dirigé vers la BPR sans court-circuit ;

2/ le temps de résidence : s'assurer que les eaux souterraines restent en contact avec le milieu réactif durant une période de temps suffisante pour permettre la fixation ou transformation des polluants.

La grande majorité des problèmes notés dans le présent document (paragraphe 3) provient des terrains peu perméables (difficulté à canaliser les flux vers la BPR, colmatage de la BPR par des fines), lorsque le milieu est de granulométrie hétérogène (chenaux drainant le flux principal, vitesses de flux différentes dans la BPR, temps de résidence différent), ou lorsque les conditions de hautes ou basses eaux sont très différentes (site de Aznalcóllar en Espagne par exemple, paragraphe 3.5.5). Il est donc important de caractériser les conditions hydrogéologiques et leurs variations spatiales et temporelles. Quelques études donnent des recommandations pour le dimensionnement des BPR, mais aucun document ne synthétise les paramètres à prendre en compte dans le dimensionnement, les outils de dimensionnement existants, les causes des échecs, les recommandations en fonction des milieux hydrogéologiques, les limites de la technique...Une analyse des échecs liés au dimensionnement mais également aux techniques de mise en place des BPR (phase de construction) pourrait être conduite de manière à fournir des pistes d'améliorations, des outils et des recommandations.

Pour les pollutions combinées, un axe de recherche intéressant serait celui de l'étude des configurations géométriques possibles pour les BPR. Par exemple il pourrait être mis en place des BPR en parallèles, chacune agissant sur un polluant spécifique.

5.5 ETUDES DE PERTES D'EFFICACITE DES FILTRES

5.5.1 Suivi de la performance à long terme

L'axe de recherche permettant de fournir des outils pour anticiper la perte d'efficacité de la BPR devrait être développé. Par exemple, il serait utile d'étudier plus en détail certains traceurs de perte d'efficacité comme le pH ou bien le potentiel redox (FRTR, 2002), et de définir une méthode de suivi permettant de mettre en évidence et d'anticiper la diminution des performances de la BPR.

La surveillance d'une BPR et de son efficacité doit se focaliser sur les éléments géochimiques permettant de mettre en évidence les processus actifs de dégradation ou de fixation des polluants. Les éléments caractéristiques de la nature de la nappe d'eau souterraine (alcalinité, chlorures, calcium, fer, magnésium, manganèse, nitrate, potassium, sodium, sulfate, silice, solides dissous totaux) peuvent être mesurés comme indicateurs de la performance de la barrière à court et/ou long terme.

5.5.2 Recherche concernant l'évaluation de la performance à long terme

Le problème le plus fréquent rencontré dans la dépollution via la technique BPR (après les problèmes de dimensionnement) est la perte d'efficacité de la barrière suite à la réduction de la porosité de la barrière.

Dans ce cadre, il serait intéressant de développer une méthode permettant de prédire la performance à long terme d'une BPR. Des tests en laboratoire peuvent permettre de mieux comprendre le comportement à long terme de la BPR :

- Batch tests (limite supérieure de réduction/adsorption)
- Tests accélérés en colonnes (flux plus élevé, étude du volume des pores en fonction du temps) ;
- Augmentation des concentrations en polluants,
- Suivi des concentrations en polluant dans la colonne (ou dans la barrière) ;
- Désorption expérimentale.

Ces expérimentations en laboratoire peuvent être complétées par des suivis de BPR sur le long terme, des tests de traçage, des modélisations géochimiques.

Les résultats de ces expérimentations devraient donner des informations sur les processus géochimiques évoluant au sein de la barrière et de donner des outils permettant de réaliser des prévisions de performance à long terme (quels types d'essais au laboratoire pourrait être réalisés, avant le dimensionnement de la BPR, pour avoir des indications de performances à long terme ?).

Les travaux récents de Courcelles, 2007 sur les filtres amovibles de Solétanche-Bachy vont dans ce sens. Courcelles présente un modèle numérique d'évaluation de la durée de vie d'un filtre en fonction de la nature du filtre, de la nature des polluants et des caractéristiques géochimiques des eaux souterraines :

- Le premier modèle (modèle des sphères flottantes fondé sur l'équation de Kozeny-Carman) prend en compte les phénomènes de précipitations et permet de prédire le colmatage en fonction de la quantité de précipités formés. Ce modèle numérique pourra donc être exploité pour déterminer les durées de vie hydrauliques et chimiques des filtres de barrières perméables réactives, étant entendu que les résultats obtenus pour les précipités de carbonates et d'hydroxydes sont extrapolables à l'ensemble des précipités possibles selon la nature des filtres et de l'eau polluée (Courcelles, 2007).
- Le second modèle (théorie de la filtration en profondeur) prend en compte le phénomène de colmatage par des particules fines. Selon Courcelles (2007) le suivi de la concentration des fines au laboratoire permettra de déterminer la fonction de rétention du filtre et d'en déduire la durée de vie hydraulique de la BPR. En pratique, on réalisera en parallèle des essais avec et sans filtration préalable des colloïdes.

Ces modèles numériques, tout comme d'autres modèles ou code de calcul géochimique (PHREEQC...), devront donc être associés à des essais en laboratoire.

Dans le cas des filtres panneau-drain® de Solétanche-Bachy (Figure 3), les travaux de Courcelles fournissent également un modèle de dimensionnement de ces filtres (Courcelles, 2007).

5.5.3 Prétraitements

Le paragraphe 3 montre que dans certains cas d'application de BPR, pour lesquels le colmatage est rapide, il est nécessaire d'appliquer un prétraitement en amont de la BPR de manière à ce que les précipitations parasites ne colmatent pas immédiatement le milieu réactif de la BPR. Pour le site de Cañon city (paragraphe 3.4.4), il est préconisé un prétraitement en amont de la BPR constitué de graviers et de fer pour permettre la précipitation en amont de la BPR sans colmater le milieu.

Des techniques d'électrocinétiques peuvent également permettre de contrôler les mécanismes de précipitation (paragraphe 2.3.2).

De manière général, il pourrait être étudié l'impact de prétraitement sur le fonctionnement à long terme des BPR de manière à proposer des techniques efficaces, peu coûteuses et à fournir des recommandations de mise en place de ces prétraitements en amont des BPR.

5.6 ETUDE DE LA REGENERATION DES MILIEUX REACTIFS

Des travaux de recherche sont en cours pour l'étude du traitement des surfaces amont de la BPR en cas de perte d'efficacité du milieu réactif lié au colmatage (EPRI, 2006).

Cet axe de recherche est de grande importance, puisque un des freins majeur au développement des BPR est l'incertitude sur la durée d'efficacité du milieu réactif et l'incertitude sur les coûts de régénération ou de changement complet du milieu réactif.

Dans le cadre de ces travaux sur les filtres amovibles de Solétanche-Bachy, Courcelles (2007) fait des essais en laboratoire de régénérations de filtres (percolation en sens inverse ou vidange des filtres). Ces filtres sont amovibles, ils peuvent donc être nettoyés hors site et réinstaller facilement.

Mais des travaux sont nécessaires pour fournir des méthodes de régénération de milieux réactifs *in situ* sans avoir à excaver et remplacer totalement la barrière.

Nous notons que des travaux récents étudient la génération électrique des BPR de fer à valence zéro à partir d'électrodes placées dans le sol et d'un faible courant électrique (Cundy, 2008).

5.7 ETUDE DES MILIEUX REACTIFS ET DE LEURS ASSOCIATIONS

Les nanotechnologies (nanoparticules de fer), les polymères synthétiques sont des milieux réactifs innovants en cours d'étude et d'expérimentation. Le paragraphe 2.3.2 présente ces nouveaux milieux réactifs, leurs avantages et inconvénients.

En France, des recherches récentes ont été réalisées sur les milieux réactifs suivants :

- filtre d'oxydes de magnésium (Courcelles, 2007),
- filtre d'alumine activée (Courcelles, 2007),
- filtre de pouzzolane, bactéries sulfato-réductrices et nutriment de lactate (Battaglia et al, 2008).

Ces matériaux réactifs sont prometteurs pour le développement des BPR, mais les données de performance et de coûts sont nécessaires pour commercialiser ces produits.

Un axe important de recherche serait également d'étudier la réactivité des matériaux naturels de faible coûts (compost, purin, sciure...) et leur association avec d'autres matériaux (calcaire, stériles de chaudière...).

Par exemple, en Grande Bretagne, la mise en place d'une BPR sur le site de Shilbottle pour le traitement d'une pollution métallique (faible pH, concentrations élevées en fer et manganèse) fait intervenir un milieu réactif composé de purin de cheval, compost et calcaire ou stériles de chaudières. Les résultats concernant la dépollution des eaux souterraines après deux ans de suivi sont positifs et économiquement avantageux par rapport à une méthode de dépollution conventionnelle (voir paragraphe 3.5.6).

Ces axes de recherches sur les nouveaux milieux réactifs et leurs associations devraient étudier tous les aspects de leur comportement pour une gamme de conditions géochimiques variées (pertes d'efficacité, concurrence entre ions, colmatage, dégradation, impact sur l'environnement...). Des essais sur sites pilotes devraient être entrepris.

5.8 ETUDE DE L'ACTIVITE MICROBIENNE

L'accroissement de l'activité biologique et de la biomasse au voisinage de la BPR peut avoir des conséquences positives (augmentation des performances de la BPR) négatives sur le milieu (perte de réactivité ou de perméabilité) (FRTR, 2002).

Des études sont nécessaires pour comprendre les paramètres gérant l'activité microbienne et l'accumulation de la biomasse, ainsi que pour déterminer les bénéfices et les inconvénients de cette

activité. Cet axe de recherche pourrait se focaliser notamment sur les BPR de fer à valence zéro qui sont les plus documentées et les plus utilisées actuellement.

Le centre de recherche de Oak Ridge réalise actuellement de nombreuses études pour déterminer qu'elles sont les communautés bactériennes qui interviennent dans l'immobilisation de l'uranium dans les eaux souterraines, et qu'elle est la succession bactérienne impliquée durant le processus de dépollution.

De plus, dans le cas de l'utilisation de l'activité bactérienne pour fixer des polluants, il est nécessaire de travailler sur un substrat-source d'énergie. La perte des performances de la BPR peut être liée à la diminution du substrat, facteur limitant. Des questions intéressantes sont celles de la régénération de substrat, de l'injection du substrat dans le milieu, de la diffusion passive de nutriments... Battaglia (2008) recommande l'étude d'un support bactérien imprégné de substrat qui permette la diffusion passive de nutriments.

6 Conclusions

Le document présente, conformément aux sollicitations de l'association RECORD, une synthèse de l'utilisation des Barrières Perméables Réactives (BPR) pour le traitement des métaux et/ou métalloïdes, une analyse des freins limitant le développement de cette méthode de dépollution innovante et les axes de recherche qui permettraient de promouvoir son développement.

L'objectif de l'étude est d'approfondir les perspectives d'application des BPR pour le traitement de nappes polluées par des métaux et/ou métalloïdes, et acides ; et de proposer des axes de recherche permettant le développement de cette technique en France.

L'état des lieux de l'application de la technique BPR pour le traitement des eaux souterraines polluées par des métaux / métalloïdes, montre que cette technique est bien développée aux Etats-Unis, notamment pour le traitement des radionucléides et des drainages miniers acides. En Europe, peu de cas d'applications sont recensés, cependant les quelques cas d'études existants montrent le succès de cette technique (Angleterre, Espagne, Allemagne, Hongrie et France) à des coûts plus intéressants que la technique conventionnelle de « pompage-traitement ». La technique est utilisée principalement dans le cas de pollutions liées aux anciennes activités minières mais également aux sites de traitement de l'uranium, anciens sites de production de teintures, lagunes de déballastage...

Les freins principaux au développement des BPR pour le traitement des métaux et métalloïdes sont : le manque de communications (articles, guides, forum...) et de sites ateliers et les incertitudes liées au traitement (dimensionnement, conditions d'applications, limites de la techniques, performances à long terme du traitement, coût de construction, d'opération et de maintenance). Les axes de recherche proposés dans le présent document visent à améliorer le développement de sites pilotes, les outils de diffusion de l'information et les techniques d'évaluation des performances à long terme. Les principaux verrous scientifiques pour ce type de BPR sont le colmatage et le relargage.

La législation française en matière de Sites et Sols Pollués (circulaire du 8 février 2007 et guides associés) favorise le développement de techniques de dépollution passive, présentant un écobilan plus positif que le pompage/traitement classique. Néanmoins, cette solution de traitement du panache (impact) ne pourra être envisagée qu'une fois qu'il a été démontré qu'il était technico-économiquement impossible d'enlever (totalement) la source de pollution. La maîtrise de la source de pollution permettrait de réduire la durée de traitement de la nappe, la réactivité des BPR serait donc nécessaire sur une plus courte période (dans le cas des BPR recensées actuellement, la performance doit couvrir plusieurs décennies).

Le fait de laisser une partie de la source de pollution devra être accompagné de mesures ad hoc (quid de la maîtrise du foncier et des servitudes).

L'intérêt de la technologie BPR est donc grandissant en France et plus généralement en Europe pour les dépollutions liées aux anciennes activités minières notamment (drainages miniers, terrils, radionucléides). Néanmoins, actuellement le marché du traitement des eaux souterraines polluées par des métaux/métalloïdes demeure petit.

Le besoin de données fiables sur les matériaux utilisables (fer à valence zéro, matériaux végétaux ou minéraux de faibles coûts) sur les performances à moyen et long terme (colmatage, activité bactérienne, relargage) et sur les coûts, est réel. Les réalisations de sites pilotes et d'outils de communication pour diffuser les connaissances sont une priorité pour fournir des exemples d'applications et de suivi ainsi que des guides méthodologiques.

Annexe 1

Liste des acronymes utilisés

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

APESA : Association Pôle Environnement Sud-Aquitain

BPR : Barrière Perméable Réactive

GIS : Groupement d'Intérêt Scientifique

MES : Matières En Suspension

R&D : Recherche et Développement

RECORD : Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets

RTDF : Remediation Technologies Development Forum

USD : United States Dollard

US EPA : United States Environmental Protection Agency

Annexe 2

Références bibliographiques

ADEME (2006). Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation. ADIT – Société Nationale d'Intelligence Stratégique (février 2006).

Archambault A., Colombano S. (2007) – Etat des lieux sur les pratiques françaises de traitement des sols et des eaux souterraines (et mise en perspective européenne). BRGM/RP-55890-FR, 112 p., 16 fig., 2 tab., 2 ann.

Battaglia-Brunet F., Esnault A., Michel C., Morin D. and Ignatiadis I. – Optimization of a biological process for the in-situ treatment of Cr(VI) polluted groundwater in a “panel-and-drain” type bio-barrier – BRGM, Solétanche-Bachy – 2008.

Barton et al., 2004 ; Barton, C.S., Stewart, D.I., Morris, K., Bryant, D.E., 2004. Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a PRB. J. Hazard. Mater. 116, 191–204.

Beak and Wilkin, 2009 ; Douglas G. Beak, Richard T. Wilkin, Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 2. Geochemical modeling and solid phase studies

Blowes et al., 1999 ; David W. Blowes, Robert W. Puls, Robert W. Gillham, Carol J. Ptacek, Timothy A. Bennett, Jeffrey G. Bain, Christine J. Hanton-Fong, Cynthia J. Paul, An *In situ* Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 2 Performance Monitoring, 1999

Boni et al., 2005 ; M.R. Boni, C. Di Mambro, A. Misiti, S. Scaffoni, Le barriere organiche per la rimozione di Cr(VI) da acque di falda contaminate: risultati preliminari, Siti Contaminati 3 (2005) 76–89.

Boni and Scaffoni, 2008 ; Maria Rosaria Boni, Silvia Scaffoni, The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, 2008

Bolzicco et al., 2001 - BOLZICCO, José; CARRERA, Jesús; AYORA, Carlos; CERON, Juan Carlos; FERNANDEZ, Inmaculada - COMPORTAMIENTO Y EVOLUCIÓN DE UNA BARRERA GEOQUÍMICA EXPERIMENTAL RÍO AGRIO - AZNALCOLLAR – ESPAÑA.

Bowden et al., 2005 - Bowden Lawrence I., Jarvis Adam, Orme Patrick, Moustafa M, Younger Paul L. - Construction of a novel Permeable Reactive Barrier (PRB) at Shilbottle, Northumberland, UK: engineering design considerations and preliminary performance assessment - 9th INTERNATIONAL MINE WATER CONGRESS.

Bronstein Kate, 2005 – Permeable Reactive Barriers for inorganic and radionuclide contamination. National Network of Environmental Management Studies Fellow, August 2005.

Carrera et al., 2001 ; J. CARRERA, A. ALCOLEA, J. BOLZICCO, O. BERNET, C. KNUDBY, M. MANZANO, M. SAALTINK, C. AYORA, C. DOMENECH, J. DE PABLO, J. L. CORTINA, G. COSCERA, O. GIBERT, J. GALACHE, A. SILGADO, R. MANTECON, An experimental geochemical barrier at Aznalcollar, 2001

Carey et al., 2002 ; M. A. Carey, B. A. Fretwell, N. G. Mosley, J. W. N. Smith, Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater, 2002

Chiachi H. et al, 2008 - Chiachi Hwang, Weimin Wu, Terry J Gentry, Jack Carley, Gail A Corbin, Sue L Carroll, David B Watson, Phil M Jardine, Jizhong Zhou, Craig S Criddle and Matthew W Fields - Bacterial community succession during *in situ* uranium bioremediation: spatial similarities along controlled flow paths - The ISME Journal (2009) 3, 47–64; published online 4 September 2008.

Csövári M., Zs. Berta, J. Csicsák, J. Hideg, A. Varhegyi, Mecsekérc Rt, Hungary ralia - Groundwater Management in Mining Areas – Case study: remediation of a former uranium mining / processing site in Hungary - Federal Environment Agency – Austria – CP-035, 2004.

Courcelles, 2007 – Etude du comportement physico-chimique des filtres de barrières perméables réactives : modélisation et expérimentation à l'échelle pilote – Thèse soutenue le 22 janvier 2007.

Cundy AB, et al, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Sci Total Environ* (2008), doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.002

Darmendrail D., Normant E., Marot F. (2001). The French Position on Rehabilitation Methods. Atelier NICOLE, Paris, 17-18 May 2001.

EPRI, 2006 - Groundwater Remediation of Inorganic Constituents at Coal Combustion Product Management Sites - Overview of Technologies, Focusing on Permeable Reactive Barriers - K. Ladwig, October 2006.

FRTR, 2002 - Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance - Prepared for the Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) by the Tri-Agency Permeable Reactive Barrier Initiative, December 2002.

Gaboriau H., Touzé S., Chartier R. Présentation BRGM 2006 : Barrières Perméables Réactives – Expériences, critères décisionnels et perspectives - <http://www.record-net.org/news/2006/diaporama/BRGM330.pdf>

Gavaskar et al., 2000 ; Arun Gavaskar, Neeraj Gupta, Bruce Sass, Robert Janosy, and James Hicks, Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation, 2000

Gibert et al., 2004 - Oriol Gibert, Tobias Rötting, Joan de Pablo, José Luis Cortina, José Bolzicco, Jesús Carrera and Carlos Ayora - Metal retention mechanisms for the Aznalcóllar permeable reactive barrier (SW Spain).

Gu et al., 2004 ; B. Gu, Y.-K. Ku, P.M. Jardine, 2004. Sorption and binary exchange of nitrate, sulfate, and uranium on an anion-exchange resin. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3184–3188.

Gu et al., 2005 ; Gu, B., Ku, Y.-K., Brown, G.M., 2005. Sorption and desorption of perchlorate and U(VI) by strong-base anion-exchange resins. *Environ. Sci. Technol.* 39, 901–907.

Henderson and Demond (2007) - Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review - *Environmental Engineering Science*. May 2007, 24(4): 401-423. doi:10.1089/ees.2006.0071.

INERIS, 2005 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Chrome et ses dérivés – mise à jour du 16 février 2005.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2005. *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions*. PRB-4. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team. Available on the Internet at www.itrcweb.org.

Jarvis et al., 2005 ; A.P. Jarvis, M. Moustafa, P.H.A. Orme, P.L. Younger, Effective remediation of grossly polluted acidic, and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost, permeable reactive barrier in Northumberland, UK ; 2005

Lien Hsing-Lung, Wilkin Richard T. (2004) - High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron.

Locheed Martin Energy Systems, Inc., (LMES), 1997. Phase I report on the Bear Creek Valley Treatability Study. Oak Ridge Y-12 Plant, Oak Ridge, TN, April 1997.

Mandy M. Michalsen for the degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering presented on March, 2 2007 - Uranium and Technetium Bio-Immobilization in Intermediate-Scale Physical Models of an *In situ* Bio-Barrier.

Mandy M. Michalsen, Aaron D. Peacock, Amanda N. Smithgal, David C. White, Anne M. Spain, Yamil Sanchez-Rosario, Lee R. Krumholz, Shelly D. Kell, Kenneth M. Kemner, James McKinley, Steve M.

Heald, Mary Anna Bogle, David B. Watson and Jonathan D. Istok - Treatment of Nitric Acid-, U(VI)-, and Tc(VII)-Contaminated Groundwater in Intermediate-Scale Physical Models of an *In situ* Biobarrier - Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (6), pp 1952–1961

Morrison et al., 2001 ; S. Morrison, Metzler, D. R., Carpenter, C. E. 2001. Uranium precipitation in a Permeable Reactive Barrier by progressive irreversible dissolution of zerovalent iron. Environmental Science and Technology, 35: 385-390.

Morrison et al., 2002 ; S.J. Morrison, C.E. Carpenter, D.R. Metzler, T.R. Bartlett, and S.A. Morris, Design and performance of a permeable reactive barrier for containment of U, arsenic, selenium, vanadium, molybdenum, and nitrate at Monticello, Utah, in Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers, Application to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients; Naftz, D.L., S.J. Morrison, J.A. Davis, C.C. Fuller, Eds.: Academic Press: Amsterdam, The Netherlands; pp 371-399.

Morrison, 2003, Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers

MEDAD (2007). Courrier Ministériel du 08 février 2007. Annexes 1, 2 et 3.

PEREBAR, 2003 - Metal-sequestering ligand based media for treating contaminated groundwater using porous sequestration barriers. <http://www.perebar.bam.de/>

PEREBAR, 2005 Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Groundwater

Phillips et al., 2000 ; Phillips, D.H., Gu, B., Watson, D.B., Roh, Y., Liang, L., Lee, S.Y., 2000. Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: mineralogical characteristics. Environ. Sci. Technol. 34, 4169–4176.

Phillips et al., 2003a ; Phillips, D.H., Gu, B., Watson, D.B., Roh, Y., 2003a. Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zero-valent iron reactive barrier. J. Environ. Qual. 32, 2033–2045.

Phillips et al., 2003b ; Phillips, D.H., Watson, D.B., Gu, B., Roh, Y., 2003b. Impact of sample preparation on mineralogical analysis of iron reactive barrier materials. J. Environ. Qual. 32, 1299–1305.

Phillips et al., 2008 ; D.H. Phillips, B. Gub, D.B. Watson, C.S. Parmele, Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins; 2008

Powell RM. and all, 1998 – Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation – USEPA, EPA 600-R-98-125, September 1998.

Richard T. Wilkin, Steven D. Acree, Douglas G. Beak, Randall R. Ross, Tony R. Lee, and Cindy J. Paul - US EPA 2008 - Field Application of a Permeable Reactive Barrier for Treatment of Arsenic in Ground Water - EPA 600/R-08/093, September 2008.

Roehl K.E., Karlsruhe University, DE - Groundwater Management in Mining Areas – Passive *in situ* remediation of contaminated groundwater: Permeable Reactive Barriers – PRBs - Federal Environment Agency – Austria – CP-035, 2004.

RTDF, 2001: Permeable Reactive Barrier Installation Profiles: Haardkrom Site, Kolding, Denmark. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/profile.cfm?mid=74>

Simon F.G., Meggyes T. et Tünnermeier T. (2002) - Evaluation of long-term aspects of passive groundwater remediation techniques. Federal Institute for Materials Research and Testing, Division Waste Treatment and Remedial Engineering, Germany.

Thomson B.M., D.S. Simonton et L.L. Barton (2001) – Stability of arsenic and selenium immobilized by *in situ* microbial reduction - Proceedings of the 2001 Conference on Environmental Research.

Tomei et al., 1995 ; Tomei, F.A., L.L. Barton, C.L. Lemanski, T.G. Zocco, N.H. Fink, and L.O. Sillerud, 1995. Transformation of Selenate and Selenite to Elemental Selenium by *Desulfovibrio desulfuricans*, J. Ind. Microbiol., vol. 14, pp. 329-336.

US EPA, 2007 - Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Twelfth Edition) - EPA-542-R-07-012, September 2007.

USDOE (U.S. Department of Energy), 2005. Performance assessment and recommendations for rejuvenation of a permeable reactive barrier: Cotter Corporation's Canon City, Colorado, uranium mill. DOE-LM/GJ816-2005. http://www.lm.doe.gov/documents/4_land/ESL_reports/canon_city_prb.pdf

USDOE, 2006, Environmental Sciences Laboratory Prepared for U.S. Department of Energy Grand Junction, Colorado Third (March 2006) Coring and Analysis of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier, Monticello, Utah November 2006

Waston et al., 2001 ; D. B. Watson, D. H. Phillips, Baohua Gu, PERFORMANCE EVALUATION OF IN-SITU IRON REACTIVE BARRIERS AT THE OAK RIDGE Y-12 SITE, 2001

Wilkin et al., 2003 - Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 1 – Performance Evaluations at Two Sites - Richard T. Wilkin and Robert W. Puls - Ground Water and Ecosystems Restoration Division National Risk Management Research Laboratory Ada, Oklahoma 74820 - EPA/600/R-03/045a – US EPA.

Wilkin et al., 2005 - Wilkin RT, Su CM, Ford RG, Paul CJ. Chromium removal processes during groundwater remediation by a zero-valent iron permeable reactive barrier. Environ Sci Technol 2005;39:4599–605.

Principaux sites internet consultés

Europe :

<http://www.perebar.bam.de/PereOpen/PerebarFrameset-0.htm>

<http://www.rubin-online.de/english/introduction/index.html>

Etats-Unis :

[http://www.clu-in.org/techfocus/default.focus/sec/Permeable Reactive Barriers%2C Permeable Treatment Zones %2C and Application of Zero-Valent Iron/cat/Overview/%22](http://www.clu-in.org/techfocus/default.focus/sec/Permeable+Reactive+Barriers%2C+Permeable+Treatment+Zones%2C+and+Application+of+Zero-Valent+Iron/cat/Overview/%22)

<http://www.rtdf.org/PUBLIC/permbarr/>

Annexe 3

Tableaux des milieux réactifs et des métaux/métalloïdes traités (EPRI, 2006)

Media	Treated Inorganics ^{1,2}	Cost ³	Field Applications ⁴
Zero-valent iron (Fe ⁰ or ZVI)	As, Cr, Se, SO ₄ , Mn, Mo, Ba, Ni, Pb, U, Tc, Fe, Cu, Co, Cd, Zn, NO ₃ , PO ₄ , Hg, V	\$350-400/ton (USEPA, 1998)	<ol style="list-style-type: none"> 1. CCP Landfill, Ontario, Canada (McGregor et al., 2002; Blowes et al., 2006) 2. Former DOE Mill Site, Monticello, UT (Morrison et al., 2002) 3. Savannah River Site TNX Area, Aiken, SC (Phifer et al., 2005) 4. Haardkrom Site, Kolding, Denmark (Kjeldson and Fuglsang, 2000) 5. Y-12 Site, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (Watson et al., 1998) 6. U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, NC (Puls et al., 1998) 7. Fry Canyon Site, UT (Feltcorn and Breeden, 1997) 8. Bodo Canyon, Durango, CO (http://www.rtdf.org) 9. Rocky Flats Environmental Technology Site, Golden, CO (http://www.rtdf.org) 20. Newport Superfund Site, DE (Bronstein, 2005) 22. Uranium Mill, Canon City, CO (USDOE, 2005) 23. Columbia Nitrogen Site, Charleston, SC (Bronstein, 2005)
Organic matter	As, Se, SO ₄ , NO ₃ , Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Fe, PO ₄	NI	<ol style="list-style-type: none"> 1. CCP Landfill, Ontario, Canada (McGregor et al., 2002; Blowes et al., 2006) 9. Rocky Flats Environmental Technology Site, Golden, CO (http://www.rtdf.org) 10. Nickel Rim Mine Site, Sudbury, Ontario, Canada (Benner et al., 2000) 12. Public School, Langdon, Ontario, Canada (Baker et al., 1998) 23. Columbia Nitrogen Site, Charleston, SC (Bronstein, 2005)

Media	Treated Inorganics ^{1,2}	Cost ³	Field Applications ⁴
Phosphates (Bone char/Apatite II™)	As, SO₄ , <i>Mo</i> , Mn, Pb, Cd, Ni, Ba, U, Zn, NO ₃	\$350/ton (Conca and Wright, 2006)	7. Fry Canyon Site, UT (Feltcorn and Breeden, 1997) 18. Success Mine and Mill Site, Idaho (Conca and Wright, 2006)
Ion exchange resin	B	NI	1. CCP Landfill, Ontario, Canada (McGregor et al., 2002; Blowes et al., 2006)
Limestone, hydrated lime, dolomitic limestone	As, Se, SO₄ , <i>Mo</i> , Cd, Pb, U, Cu, Ni, Zn	\$95/ton (USGS, 2006)	11. Tonolli Superfund Site, Nesquehoning, PA (USEPA, 2005b) 12. Public School, Langdon, Ontario, Canada (Baker et al., 1998) 19. Cyprus AMAX Minerals Company, Carteret, NJ (Bronstein, 2005)
Zeolites and surfactant-modified zeolites	Cr , Ba, Sr	\$20/ton (SMZ = \$425/ton) (Ott, 2000)	1. CCP Landfill, Ontario, Canada (McGregor et al., 2002; Blowes et al., 2006) 13. Chalk River Laboratories, Ontario, Canada (http://www.rtdf.org) 14. LEAP Permeable Barrier Demonstration (http://www.rtdf.org)
Basic oxygen furnace slag (BOF)	As, SO₄ , Pb, Zn	\$4 to \$7/ton (USGS, 2006)	15. DuPont Site, East Chicago, Indiana (Wilkins et al., 2003)
Sodium dithionite/calcium polysulfide	Cr	NI	17. 100D Area, Hanford Site, WA (Naftz et al., 2002; Bronstein, 2005) 21. Universal Forest Products, Inc., Granger, IN (Ott, 2000)
Neutralized red mud (Bauxsol™, Viromine™, Acid-B Extra™)	As, Cr, SO₄ , <i>Sb</i> , Cd, Co, Cu, Pb, Fe, Mn, Ni, Zn, NO ₃	NI	16. Gilt Edge Mine, SD (McConchie et al., 1999)

1. The list of constituents for each media may be incomplete; furthermore, a reactive media that successfully treated a constituent in one application may not necessarily be successful in another application due to differences in environmental conditions.

2. The most likely PCOCs for CCP Leachate (**As, B, Cr, Se, and SO₄**) are indicated by *bold italics*; additional PCOCs determined in Section 2 (*Li, Mo, Sb*) are indicated by italics.

3. NI = information not available

4. Numbers indicate case studies listed in Appendix B.

Media ¹	Treated Inorganics ^{2,3}	Mechanism	Reference
Humasorb™	As , Hg, Pb, Al, Cu, Cd, Fe, Ni, Zn,	Adsorption	http://www.arctech.com/
Surfactant-modified zeolites	As, B, Se(VI), Mo, V	Adsorption	Donahoe (2005, 2006b)
Amorphous ferric hydroxide (AFO)	As, Se, U	Adsorption	Feltcom and Breeden (1997)
Dissolved oxygen	As	Precipitation	US Patent 6,254,786
Diatomaceous earth/HFO impregnated diatomite	As	Adsorption	Jang et al. (2005)
Activated alumina	As	Adsorption	McRae et al. (1999)
Hybrid ion exchange resins (ArsenX™)	As, Cr, Mo, V, P, Ra, U, F , possibly <i>Sb</i>	Adsorption	http://www.purolite.com/
Titanium oxide (ADSORBSIA™)	As, Pb	Adsorption	http://www.dow.com/liquidseps/prod/pt_as.htm
Mg-Al oxide (SORBPLUS™)	<i>Cr, Cu, Co, Ni</i>	Adsorption	Evanoff et al. (1992)
Ferrous sulfate	As, B, Cr, Mo, Ni, and V	Reductive precipitation; adsorption	USEPA (2000), Donahoe (2006b)
Forager™ Sponge	As, Pb, Cu, Cd	Adsorption	http://www.dynaphore.com/
Rare earth elements	As, Se	Adsorption	Tokunaga and Hakuta (2002), Harck et al. (2004), Zhang et al. (2005)
Kanchan™ Arsenic Filter	As, Fe	Adsorption	http://www.irc.nl/page/25176
Granular Ferric Hydroxide™	As, Se, Cr, Sb, Cu, PO₄	Adsorption	http://www.usfilter.com/en/Product+Lines/General+Filter+Products/General+Filter+Products/general_filter_gfh.htm

1. The authors were unable to locate field application data for the reactive media listed in this table; however, that does not necessarily mean that these media have not been used in field applications. Check with the listed vendors or references (see also Appendix A) for information on bench, pilot, or field-scale applications.
2. The list of constituents for each media may be incomplete; furthermore, a reactive media that appears successful in one application may not necessarily be successful in another application due to differences in environmental conditions.
3. The most likely PCOCs for CCP Leachate (**As, B, Cr, Se, and SO₄**) are indicated by *bold italics*; additional PCOCs determined in Section 2 (*Li, Mo, Sb*) are indicated by italics.

Annexe 4

Enquête réalisée auprès des acteurs nationaux en 2009

Questionnaire « Retour d'expérience industrielle sur les Barrières Perméables Réactives (BPR) utilisées pour le traitement des métaux/métalloïdes (et acides) dans les eaux souterraines »

Société :

Adresse :

Nom de l'interlocuteur :

Fonction :

Tel. :

E-mail :

QUESTION 1 : Avez-vous déjà été confronté à une pollution des eaux souterraines pour des composés inorganiques ? *(si non, passer directement à la question 12)*

QUESTION 2 : Avez-vous déjà mis en place des BPR (ou envisagé de mettre en place des BPR) pour traiter les eaux souterraines polluées par des composés inorganiques (métaux, métalloïdes, acides) ?

Si oui, raison du choix (et traitement curatif autres) :

Si non, raison du choix : *(passer ensuite directement à la question 12)*

QUESTION 3 : Type de BPR mise en place (funnel and gate, mur continu, longueur, profondeur ...)

QUESTION 4 : Pollution traitée, concentrations en entrée et sortie de BPR ?

QUESTION 5 : Contextes hydrogéologiques (débit, perméabilité, toit de la nappe, gradient...)?

QUESTION 6 : Matériaux réactifs utilisés/type de procédé ?

QUESTION 7 : Problèmes rencontrés (colmatage/entretien...)?

QUESTION 8 : Solutions mises en place pour remédier aux problèmes rencontrés ?

QUESTION 9 : Coût de l'installation de la BPR (k€) ?

< 50	50-100	100-200	200-300	300-400	400-500	> 500

QUESTION 10 : Coût de fonctionnement de la BPR (k€/an) ?

< 25	25-50	50-75	75-100	100-150	150-250	> 250

QUESTION 11 : Coût moyen par m³ d'eau traitée (€/m³) ?

< 15	15-20	20-25	25-30	30-50	50-70	> 70

QUESTION 12 : Avis personnel sur les inconvénients/avantages des BPR

Annexe 5

Dimensionnement

Des analyses et des tests préliminaires sont nécessaires pour dimensionner une BPR. La démarche à suivre se décompose en plusieurs étapes qui sont les suivantes :

- Caractérisation du site
- Sélection du matériau réactif
- Test de traitabilité
- Modélisation et dimensionnement
- Choix de la méthode de construction

Certaines de ces étapes peuvent être réalisées en parallèle. Chacune de ces étapes fait l'objet d'une partie dans cette annexe. Ce travail s'inspire d'un rapport de l'Environment Agency de Grande-Bretagne (Carey *et al.*, 2002).

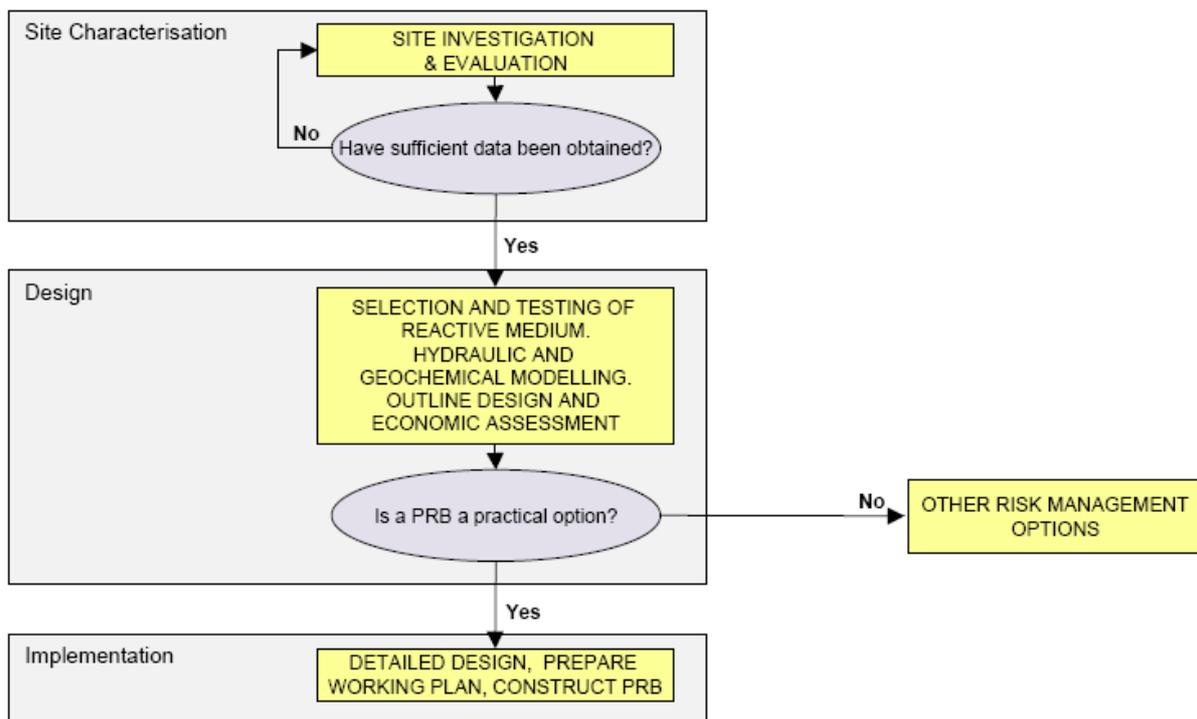


Figure 1 – Démarche pour la conception d'une BPR d'après Carey et al., 2002.

Caractérisation du site

La caractérisation du site avant la mise en place de la BPR est importante afin :

- d'estimer l'influence de la BPR sur le flux d'eau souterraine ;
- de choisir le matériau réactif le plus adéquat au milieu environnemental.
- La caractérisation d'un site inclut les quatre aspects suivants :
- Hydrogéologie du site ;
- Distribution du polluant dans l'eau souterraine ;
- Composition géochimique de l'eau souterraine ;
- Caractéristique géotechnique et topographique.

Les variations saisonnières doivent être prises en compte pour caractériser chacun de ces aspects car elles peuvent induire des déplacements du panache de pollution ou bien modifier le temps de séjour dans la barrière. Des données trimestrielles pendant une période d'un an doivent donc être généralement rassemblées.

Hydrogéologie du site

La caractérisation du flux d'eau souterraine requiert des données sur les paramètres géologiques et hydrauliques. Une caractérisation préliminaire de la géologie du site est nécessaire pour identifier les formations qui peuvent affecter le flux d'eau souterraine, le transfert du polluant et la conception de la BPR.

Hydrogéologie locale :

La compréhension du flux d'eau souterraine passe par la réalisation préliminaire d'un modèle hydrogéologique. Ce modèle est réalisé en regroupant les données géologiques déjà existantes et les informations recueillies sur le site. Il doit incorporer des informations générales sur la lithologie, les diverses couches aquifères (taille des aquifères...), la dimension du panache de polluant et les facteurs hydrologiques/hydrogéologiques (précipitation, perméabilité ...).

L'hétérogénéité de l'aquifère doit également être caractérisée pour définir l'emplacement optimal de la BPR.

Cette évaluation préliminaire devrait être utilisée comme base pour l'implantation prévisionnelle de la BPR.

Direction et vitesse du flux d'eau souterraine :

Les paramètres relatifs au flux d'eau souterraine sont importants pour la conception de la BPR. Ces paramètres déterminent la zone de capture de l'eau souterraine, l'emplacement, l'orientation, la configuration et les dimensions de la BPR. Les objectifs des mesures hydrologiques sont d'évaluer la vitesse du flux d'eau souterraine et la direction dans l'emplacement éventuel de la BPR. Ces paramètres peuvent être obtenus par la mesure des propriétés de l'aquifères et l'utilisation de la loi de Darcy, par l'utilisation de traceurs, ou par la mesure directe avec des investigations appropriées. La méthode la plus fiable afin d'évaluer la vitesse d'eau souterraine et la direction implique des mesures de niveau d'eau et l'utilisation de la loi de Darcy.

1) Direction et vitesse du flux d'eau souterraine à partir de la loi de Darcy.

- Direction du flux :

Les directions de flux d'eau souterraine sont évaluées en utilisant une carte piézométrique basée sur des mesures du niveau d'eau réalisées sur le site. Le flux d'eau souterraine, représenté par des lignes de courant, est perpendiculaire aux lignes équipotentielles (appelées lignes de charge par la suite). Pour des zones de flux simples, la direction du flux d'eau souterraine peut être évaluée en utilisant une approche du problème par « three points ». La plupart des sites, cependant, nécessite d'effectuer un nombre suffisant de relevés afin de caractériser des variations localisées du flux. En outre, les cartes piézométriques doivent prendre en compte les variations saisonnières. En effet, la conception

finale de la BPR doit intégrer les variations maximales des directions de flux pour éviter des situations futures où le panache arriverait à contourner la barrière.

- Vitesse du flux :

La vitesse du flux est généralement évaluée à partir de la loi de Darcy :

$$V_x = \frac{K(dh/dl)}{n_e}$$

Avec V_x la vitesse moyenne de l'écoulement souterrain (m/s), K la conductivité hydraulique (m/s), dh/dl le gradient hydraulique (m/m) et n_e la porosité effective du milieu.

La conductivité hydraulique (K) peut être mesurée par des tests sur le terrain du type « slug test » ou bien peut être déterminée par des tests en laboratoire. Des mesures sur l'ensemble de la zone traitée sont nécessaires afin de caractériser la distribution de la perméabilité.

Le gradient hydraulique (dh/dl) est évalué à partir des lignes de charge en réalisant la différence entre deux lignes de charge le long d'une même ligne de courant, rapportée à la distance entre ces deux points.

La porosité (n_e) est mesurée en laboratoire par des tests consistant à saturer le milieu pour déterminer les espaces vides dans le sédiment. Le tableau ci-dessous indique la gamme de porosité attendue pour certains types de sédiment. Dans le cadre de la conception d'une BPR, la gamme de porosité des sédiments du site doit être connue en rassemblant des échantillons prélevés dans l'aquifère et les couches limites sous-jacentes.

Sediment Type	Porosity Range
Well-sorted sand or gravel	25-50%
Sand and gravel, mixed	20-35%
Glacial till	10-20%
Silt	35-50%
Clay	33-60%

Source: Fetter (1994).

Tableau 1 – Porosité de sédiment (Gavaskar et al., 2000).

Direction et vitesse du flux d'eau souterraine à partir de traceurs :

L'utilisation de traceurs est une technique de détermination du flux d'un aquifère ciblé relativement difficile à mettre en œuvre et plus chère. Cependant, les tests avec traceur peuvent fournir une mesure plus directe du flux. Ils peuvent être utilisés pour évaluer la vitesse moyenne d'écoulement des eaux souterraines et déterminer les variations du chemin du flux. En général, les tests utilisant des traceurs impliquent l'injection en amont d'une concentration et d'un volume connus d'un traceur chimique. Un réseau de puits de contrôle en aval permet de suivre la distribution des concentrations dans le temps et de déterminer la vitesse et la direction de l'écoulement. L'étalement de la distribution des concentrations est un indicateur de la dispersion causée par des hétérogénéités du milieu. Les aspects les plus difficiles de la réalisation des tests de traçage incluent la sélection du traceur, l'emplacement des puits de contrôle et la détermination de la fréquence d'échantillonnage.

Distribution du polluant dans l'eau souterraine

Distribution spatiale :

La distribution spatiale du panache doit être déterminée pour chaque polluant afin que la BPR puisse être convenablement placée et sa taille suffisante pour la capture totale du panache. Cette détermination inclut l'identification de l'aquifère contaminé, la profondeur et la largeur du panache, les concentrations moyennes et maximales en polluants et le taux de déplacement du panache. De plus, il est important de caractériser les processus significatifs (adsorption/retardement, réactions chimiques, dispersion du panache, etc.) qui peuvent affecter le transport du polluant dans le milieu.

La connaissance de la distribution spatiale du polluant peut permettre de déterminer le ou les source(s) de pollution et de voir s'il existe un chemin préférentiel de migration du polluant. La

réalisation de cartes représentant les courbes d'iso-concentration peut permettre de choisir l'emplacement de la BPR le plus adéquat, si l'on ne peut placer la BPR en aval du panache (accès difficile, déplacement du panache lent...).

Variation du panache avec le temps :

L'objectif est de prévoir le comportement et la forme du panache ainsi que la concentration des polluants près de la BPR, afin d'anticiper les événements suivants :

- si le changement de concentrations est significatif, la quantité de matériau réactif mis en place dans la BPR peut devenir insuffisante pour traiter le panache avec les niveaux de décontamination prévue ;
 - si la forme du panache change significativement, une partie du panache peut contourner la BPR ;
- la prévision de changements en forme et en concentration du panache est très difficile. La conception de la BPR doit prendre en compte les divers scénarii et y incorporer des facteurs de sécurité.

Composition géochimique de l'eau souterraine

Le contrôle des paramètres géochimiques comme le pH, Eh ou l'oxygène dissous dans l'eau souterraine pendant la caractérisation du site est très important. Ils peuvent être utilisés pour déterminer si les conditions du site sont favorables à la formation de précipités inorganiques en présence d'un matériau réactif. Ces trois paramètres de l'eau souterraine doivent être contrôlés régulièrement. Une évaluation des fluctuations saisonnières doit être réalisée pour les trois paramètres. Dans le cas d'un aquifère épais, ces paramètres peuvent varier avec la profondeur. Cette variation peut entraîner un vieillissement prématuré du matériau réactif comme la corrosion du fer qui dépend de l'oxygène dissout dans l'eau souterraine.

Les espèces géochimiques pouvant potentiellement réagir avec le matériau réactif sont principalement Ca, Fe, Mg, Mn, Ba, Cl, F, SO_4^{2-} , NO_3^- , la silice et les espèces carbonatées (alcalinité). Les éléments sensiblement redox incluent Fe, C, S et N. La modélisation géochimique permet de prévoir les réactions chimiques et les produits susceptibles d'être formés quand l'eau souterraine traverse le matériau réactif.

Echantillonnage et analyse des paramètres géochimiques :

Il convient de mesurer dans les puits de contrôle les paramètres de l'aquifère pouvant influencer les performances du mur réactif, à savoir le niveau de la nappe, la température (T), le pH, le Eh et la concentration en oxygène dissous (OD). D'autres paramètres, comme la conductivité spécifique, la turbidité et la salinité d'un échantillon d'eau souterraine, peuvent être mesurés en laboratoire.

Echantillonnage et analyse des composés inorganiques :

Les composés inorganiques doivent être analysés afin d'identifier les éventuels sous-produits corrosifs qui pourraient apparaître pendant le fonctionnement de la BPR.

Des échantillons d'eau souterraine filtrés doivent être prélevés et conservés à 4°C. Certains sont filtrés pour déterminer les cations des métaux de transition comme le fer et le manganèse. Sans filtration, les métaux adsorbés sur des particules colloïdales influenceraient l'analyse des solutions, dans le sens d'une majoration des concentrations réelles. Au contraire, d'autres doivent être conservés à 4°C sans filtration afin de déterminer la quantité de Matière En Suspension (MES). Par ailleurs, les échantillons prélevés pour l'analyse des anions ne nécessitent pas de filtration préalable.

Caractéristiques géotechnique et topographique

Il convient de prendre en compte :

- les facteurs de surface, qui pourraient contraindre la localisation et la construction de la BPR (bâtiments, lignes aérienne...) ;

- les facteurs souterrains, qui pourraient empêcher la construction de la BPR, comme la présence de sédiments consolidés ou de roches indurées.

Sélection du matériau réactif

Une fois les informations relatives à la caractérisation du site collectées, un matériau réactif approprié doit être choisi. La sélection du matériau constitutif de la BPR intègre les considérations suivantes :

- Réactivité : les temps de demi-vies faibles (taux d'élimination rapide) doivent être privilégiés ;
- Stabilité : le matériau doit conserver une réactivité sur le long terme et ne pas se dégrader ;
- Disponibilité et coût : un matériau peu cher est préférable surtout si la différence de performance est faible avec un autre matériau plus cher ;
- Performance hydraulique : le matériau choisi ne doit pas se colmater rapidement ;
- Compatibilité environnementale : le matériau ne doit pas former des sous-produits nuisibles pour l'environnement en aval.

Des compromis peuvent exister entre ces facteurs, mais la sélection finale devra être basée sur la hiérarchisation et la pondération de chaque facteur pour un site donné.

En général, les matériaux réactifs appropriés doivent posséder les propriétés suivantes :

- une réactivité suffisante pour éliminer les polluants avec une épaisseur économiquement viable dans la cellule réactive (temps de séjour) ;
- une capacité de conserver cette réactivité, sous les conditions géochimiques spécifiques du site, pendant une période économiquement viable (plusieurs années ou décennies) ;
- une taille de particules appropriée pour créer une porosité et une conductivité hydraulique permettant la création d'une cellule réactive qui capture la totalité de la largeur du panache ciblé ;
- une capacité de conserver la porosité et la conductivité hydraulique au niveau ou au-dessous du niveau demandé, pour des longues périodes de temps, sous les conditions géochimiques spécifiques du site ;
- des produits de réaction compatibles avec l'environnement (par exemple, Fe^{2+} , Fe^{3+} , oxydes, oxyhydroxydes et carbonates) ;
- une disponibilité facile à un prix raisonnable.

Des essais de lixiviation en « batch tests » doivent être conduits pour examiner les matériaux éventuels. La modélisation géochimique peut aussi aider à choisir le matériau adéquat en examinant des produits de réaction potentiels dans la cellule réactive.

TESTS DE TRAITABILITE

Après la caractérisation du site et la sélection du matériau réactif éventuel, une mise à l'épreuve de traitabilité doit être conduite pour évaluer la performance du matériau réactif avec l'eau souterraine du site. Les objectifs de cette mise à l'épreuve de traitabilité sont les suivants :

- sélection d'un matériau approprié pour la cellule réactive ;
- détermination de temps de demi-vie de la réaction d'élimination ;
- détermination des propriétés hydrauliques du matériau réactif ;
- évaluation de la longévité du matériau réactif ;
- sélection du matériau réactif par des « Batch tests » ;
- sélection du matériau réactif par des tests en colonne et estimation du temps de demi-vie de la réaction d'élimination.

Les « batch tests » sont des outils de présélection utiles pour évaluer le matériau réactif car ils peuvent être exécutés rapidement et pour un bon prix. Cependant, l'interprétation des résultats doit être réalisée en extrapolant pour des conditions de flux dynamiques. En conséquence, les tests de traitabilité sont généralement réalisés en colonne pour les raisons suivantes :

- les paramètres de conception de la BPR doivent être déterminés en condition de flux dynamique. En effet, les concentrations en polluant et les paramètres chimiques de l'eau changent avec la distance parcourue dans la cellule réactive. Une colonne permet de prélever et analyser des échantillons à différents niveaux le long de celle-ci.
 - les temps de demi-vies mesurés par des tests en colonne sont généralement plus fiables que les temps de demi-vies mesurés par des « batch tests ».
 - le flux continu dans les colonnes est une condition plus représentative des opérations de terrain.
- diverses eaux peuvent être utilisées pour exécuter des tests de traitabilité :
 - eau déminéralisée avec le polluant ciblé ;
 - eau souterraine non contaminée du site par le polluant cible ;
 - eau souterraine contaminée du site.

La sélection des matériaux réactifs peut être conduite avec de l'eau déminéralisée, tandis que d'autres tests de traitabilité peuvent être conduits avec de l'eau souterraine non contaminée ou contaminée provenant du site. En effet, il est important d'exécuter au moins quelques tests avec l'eau souterraine du site (non contaminée ou contaminée) car les composants inorganiques qu'elle contient sont susceptibles d'interférer avec le matériau réactif.

L'objectif principal des tests de colonne est d'évaluer le temps de demi-vie de la réaction mise en jeu pour le traitement de l'eau souterraine. Les temps de demi-vie des polluants sont alors utilisés pour choisir le matériau réactif et déterminer l'épaisseur appropriée de la cellule réactive.

Installation type de colonne test :

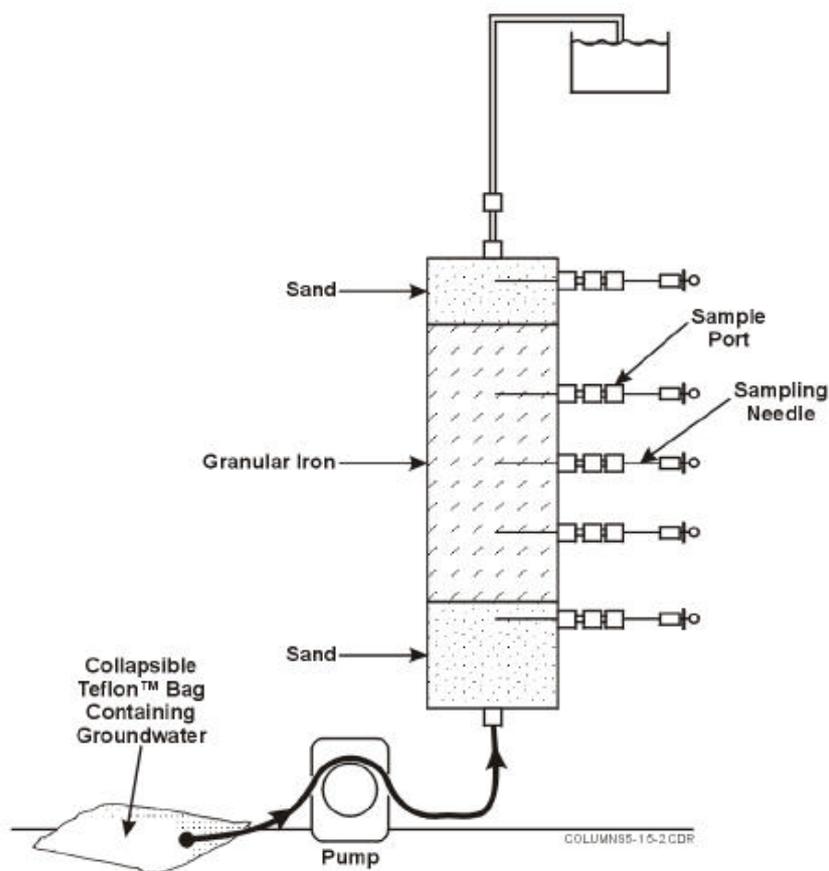


Figure 2 – Installation type de colonne (Gavaskar et al., 2000).

Une colonne simple avec des sorties d'échantillonnage multiples le long de la colonne est généralement utilisée. La colonne peut être constituée de verre, plexiglas, acier inoxydable, ou d'autres matériaux appropriés.

Le matériau réactif est encadré, en entrée et en sortie de colonne, d'une section de sable pour assurer la bonne distribution de flux. L'eau circule dans la colonne du bas vers le haut pour mieux simuler des débits faibles et réduire au minimum l'interférence de production de gaz dans la colonne.

Le début de l'échantillonnage doit commencer une fois les concentrations en polluant stabilisées dans la colonne. Le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire varie selon la concentration en polluant dans l'influent, la longueur de la colonne et le débit utilisé.

La température est un facteur à prendre en compte car elle influence la vitesse des réactions. Les paramètres à suivre sont la concentration en polluant, le pH, le Eh, les concentrations en anions et cations, la température et l'oxygène dissous.

Le débit dans la colonne peut être modifié pour simuler les débits du site. Cependant, le débit ne peut pas être un paramètre critique pour la mise à l'épreuve de colonne. Une fois que le taux d'élimination et le temps de demi-vie ont été déterminés par les tests de colonne, l'épaisseur du matériau réactif à mettre en œuvre peut être déterminée à partir d'une estimation précise de la vitesse de l'eau du site.

Estimation du temps de demi-vie de la réaction d'élimination :

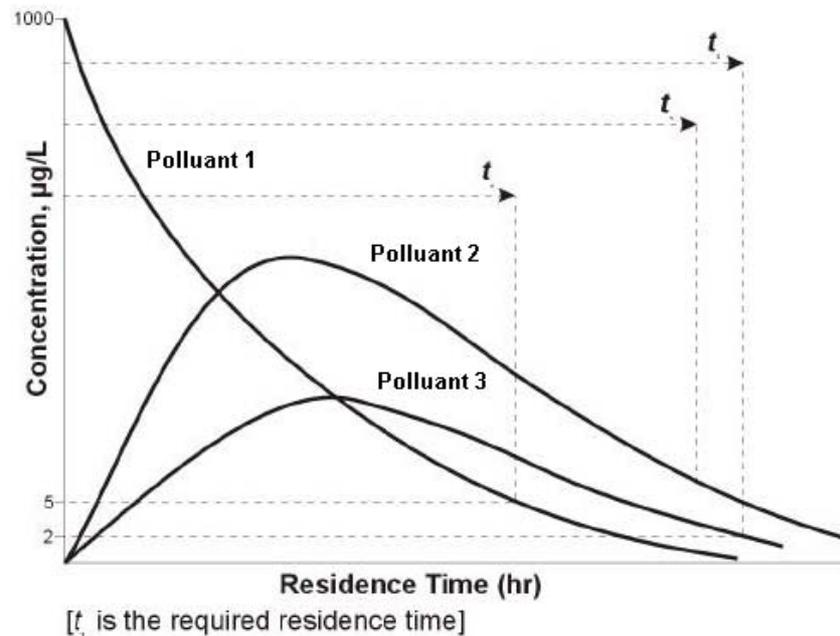
Pour chaque vitesse de flux d'eau souterraine et chaque profil de colonne, les concentrations de polluant peuvent être tracées en fonction de la distance dans la colonne réactive. Le débit et la

porosité étant connus, les distances dans la colonne peuvent être converties facilement en temps de séjour de la façon suivante :

$$t = \frac{L \cdot A \cdot n}{Q}$$

Avec t (h) le temps de séjour, L (m) la distance traversée, A (m²) la section de la colonne, n la porosité du matériau et Q (m³/h) le débit d'entrée.

Un graphique représentant la concentration en polluant en fonction du temps de séjour peut alors être réalisé.



Les équations de cinétique peuvent être utilisées pour déterminer la constante de réaction (k) et le temps de demi-vie (t_{1/2}) pour chaque polluant.

Dans le cas d'une réaction du premier ordre, l'équation de cinétique est la suivante :

$$-r = \frac{-dC}{dt} = kC$$

Avec r (mol.L⁻¹.s⁻¹) la vitesse de réaction, t (s) le temps, C (mol/L) la concentration et k (s⁻¹) la constante de réaction.

Donc,

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Ou,

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$$

Quand $\ln(C/C_0)$ est tracé en fonction du temps en heures, la pente de la droite correspond à la constante de réaction, k (h^{-1}). Une fois la constante de réaction connue, le temps de demi-vie du polluant peut être déterminé. Le temps de demi-vie est la période nécessaire pour réduire la concentration du polluant de moitié.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$$

En comparant les temps de demi-vies obtenus pour chaque matériau, le matériau réactif qui possède le temps de demi-vie le plus court est généralement choisi. D'autres facteurs, tels que les coûts, la disponibilité et les effets environnementaux doivent également être pris en considération pour sélectionner le matériau.

Détermination des propriétés hydrauliques du matériau réactif

Les propriétés hydrauliques du matériau qui sont exigées pour la conception de BPR incluent:

- la conductivité hydraulique (K) ;
- la porosité (n) ;
- la densité apparente (B).

La valeur de la conductivité hydraulique du matériau réactif est nécessaire pour déterminer la vitesse du flux et le temps de séjour de l'eau souterraine dans la cellule réactive. Ces tests sont conduits en laboratoires avec les équipements appropriés. Il est également possible d'utiliser des colonnes de test de traitabilité en laboratoire pour évaluer K.

Le test de conductivité hydraulique consiste en un tube d'admission avec un niveau d'eau (de tête) maintenue à une hauteur au-dessus du niveau d'évacuation de la colonne (Figure 4). L'eau s'écoule dans le matériau réactif de la colonne jusqu'à ce que le flux d'eau soit stationnaire. On mesure un volume d'eau écoulé pendant une durée t.

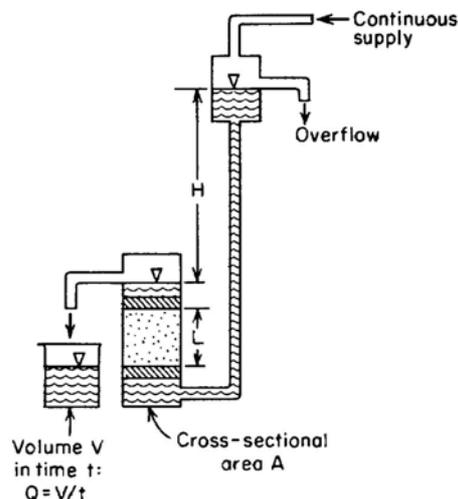


Figure 4 Principe de mesure de la conductivité hydraulique (Gavaskar et al., 2000).

K (m/s) est déterminé à partir d'une variation de la loi de Darcy :

$$K = \frac{V \cdot L}{A \cdot t \cdot h}$$

Avec V (m³) le volume d'eau écoulé pendant le temps t (s), L (m) la longueur de matériau réactif traversé, A (m²) la section traversée et h (m) la différence de hauteur entre le niveau de tête et le niveau d'évacuation de la colonne.

Le matériau réactif doit être homogène et K est généralement exprimé en m/jour.

La porosité (n) et la densité apparente (B) peuvent être mesurées pendant la mise à l'épreuve de colonne en pesant le matériau réactif avant qu'il ne soit introduit dans la colonne.

Une fois que la vitesse du flux d'eau souterraine et la porosité du matériau réactif (n) ont été évaluées, il est possible de déterminer le débit dans la cellule réactive. Le débit volumétrique, conjointement avec d'autres facteurs, permet de déterminer la taille de la zone de capture de la BPR. La densité apparente (B) du matériau réactif permet d'obtenir l'évaluation initiale de la masse de matériau réactif qui sera nécessaire pour remplir la cellule réactive.

Evaluation de la longévité du matériau réactif

Les tests en colonne peuvent aussi être utilisés pour obtenir une indication du potentiel de performance à long terme du matériau réactif avec l'eau souterraine du site. En effet, ces tests permettent d'observer les profils de concentration en composés inorganiques et polluants se développant pendant le test en colonne. En fonction du matériau choisi, le pH et le Eh varient le long de la colonne. Les concentrations en anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), en cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) et l'alcalinité peuvent être mesurées dans la colonne, pour l'influent et l'effluent. Les pertes de calcium ou de magnésium dans la composition de l'eau souterraine s'écoulant dans la colonne peuvent indiquer la formation de précipités dans le matériau réactif. Une comparaison des quantités des constituants inorganiques dans la colonne, pour l'influent et l'effluent, peut ainsi fournir une bonne base pour le choix du matériau réactif et l'évaluation de la longévité du matériau.

Une autre méthode plus intensive, permettant d'évaluer la longévité d'un matériau réactif, existe : il s'agit de tests en colonne avec un flux accéléré. Ces tests accélèrent le vieillissement du matériau en passant l'eau souterraine dans la colonne à un taux significativement plus rapide que dans les conditions réelles de fonctionnement de la BPR. Le principe de cette méthode consiste à faire passer dans le matériau réactif un grand volume d'eau à traiter dans un faible temps, ce qui permet de simuler ainsi plusieurs années d'opération de la BPR.

La prudence doit être de mise dans l'interprétation des résultats de tests en colonne accélérés. Le vieillissement du matériau réactif simulé avec 100 volumes de pore passés à un flux de 6 m/jour dans un laboratoire ne peut pas exactement imiter le comportement du matériau réactif après 1 000 volumes de pore passés à un flux de 0,6 m/jour dans le cas réel. En effet, la réactivité et les pertes de porosité ont tendance à être plus élevées dans la première partie du matériau réactif. Dans de tels tests, il convient également de s'assurer que le débit imposé n'est pas trop élevé et que les paramètres inorganiques ciblés (e.g., OD, le pH, Eh, Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont bien stabilisés au moment où l'eau quitte la colonne. Si les paramètres inorganiques se stabilisent, une simulation assez représentative du comportement de terrain peut être possible. Malgré toutes ces incertitudes, les tests de colonne en flux accéléré peuvent être les seuls moyens empiriques permettant d'évaluer la longévité d'un matériau réactif pour un site donné.

MODELISATION ET DIMENSIONNEMENT

La conception d'une BPR implique les étapes suivantes :

- Modélisation hydrologique : la modélisation hydrologique peut être utilisée pour choisir et optimiser le meilleur emplacement de la BPR, la configuration, la longueur et l'orientation permettant la capture du panache de pollution.
- Détermination de l'épaisseur de la zone réactive : l'épaisseur de la zone réactive correspond à la distance parcourue par l'eau souterraine au travers du matériau réactif. Cette épaisseur permet d'assurer un temps de séjour suffisant pour abaisser les concentrations en polluants jusqu'aux objectifs voulus. Cette épaisseur est déterminée à partir des temps de demi-vies des polluants et de la vitesse du flux d'eau souterraine dans la zone réactive. La vitesse de l'eau souterraine peut être définie par la modélisation hydrologique de la configuration de la BPR choisie (longueur et orientation).
- Evaluation géochimique : les interactions entre les constituants de l'eau souterraine (oxygène dissous, calcium, silice dissoute, espèces carbonatées, etc.) et le matériau réactif, peuvent former des précipités et un dépôt dans le matériau réactif. Sur le long terme, la précipitation peut mener à la perte de réactivité et/ou à la perte de conductivité hydraulique de la BPR. Pour ces raisons, une évaluation spécifique des paramètres géochimiques doit être réalisée pour identifier leur effet potentiel sur la longévité du matériau réactif.

Modélisation hydrologique

La modélisation hydrologique est une composante importante de la conception de la BPR. Elle exploite les caractéristiques hydrauliques mesurées pour l'aquifère et le matériau réactif. Elle permet de :

- déterminer un emplacement approprié et une configuration pour la BPR en fonction du flux d'eau souterraine, de l'homogénéité/hétérogénéité de l'aquifère, du mouvement du panache et des caractéristiques spécifiques du site comme les limites du site, les fondations éventuelles et les réseaux enterrés ;
- déterminer la longueur de la zone réactive et, pour une configuration Funnel and Gate, la longueur des murs imperméables, qui capture le panache de pollution ;
- évaluer la vitesse du flux d'eau souterraine attendue dans la zone réactive ;
- déterminer les emplacements appropriés des puits de contrôle pour surveiller la BPR et l'aquifère ;
- évaluer et incorporer les effets d'éventuelles complications : variations saisonnières de la direction et de la vitesse du flux d'eau souterraine, contournement de la BPR par le panache de pollution...

Les deux paramètres principaux de la conception de la BPR sont la largeur de la zone de capture hydraulique et le temps de séjour.

La largeur de la zone de capture correspond à la longueur de la BPR ou de la porte (dans le cas d'une configuration Funnel and Gate). Elle peut être optimisée en augmentant le débit d'eau souterraine la traversant. Le temps de séjour correspond au temps de contact entre l'eau contaminée et le matériau réactif dans la porte. Les temps de séjour peuvent être optimisés en diminuant le débit d'eau souterraine passant par la zone réactive ou en augmentant l'épaisseur de la zone réactive. Ainsi, la conception de BPR nécessite souvent un compromis entre la largeur de la zone de capture et le temps de séjour. En effet, si la zone de capture est trop petite, le polluant passera à côté et si le temps de séjour dans la zone réactive est trop court, les concentrations de polluant ne peuvent pas être suffisamment réduites.

Les modélisations et les conceptions de BPR déjà réalisées ont principalement été développées en supposant que les sédiments de l'aquifère aux alentours de la BPR étaient homogènes. Cependant, il peut y avoir une hétérogénéité forte dans les sédiments. Cette hétérogénéité résulte principalement d'environnements de dépôts sédimentaires variables. L'existence d'hétérogénéités nécessite une caractérisation du site plus détaillée et exige des modèles plus complexes. Des retours d'expérience sur des sites avec un aquifère hétérogène montrent qu'il est avantageux de placer la cellule réactive

dans une zone de haute conductivité hydraulique, où un chemin préférentiel d'écoulement et de transport de polluant se forme naturellement.

L'avantage majeur de la modélisation détaillée du flux d'eau souterraine est qu'elle permet, une fois le modèle initial réalisé, d'évaluer aisément plusieurs configurations de conception, plusieurs paramètres de site et performances ainsi que plusieurs scénarios de longévité. Ainsi, l'effet combiné de plusieurs paramètres critiques peut être étudié simultanément dans le modèle. La modélisation de l'écoulement de l'eau souterraine a été utilisée pour la plupart des installations de BPR.

Localisation de la BPR

Une fois le panache de pollution caractérisé (largeur, profondeur, concentration...), l'emplacement approprié de la barrière est déterminé en fonction des considérations hydrologiques, géotechniques et administratives.

Les considérations hydrologiques imposent généralement que la barrière soit placée immédiatement en aval du panache et orientée à la perpendiculaire du flux d'eau souterraine pour une capture du panache la plus efficace. De cette façon, toute la contamination peut être traitée et cette configuration empêche le panache de se déplacer davantage vers des récepteurs potentiels. La présence de chemins préférentiels de flux, comme des bancs de sable, guide aussi l'emplacement de la BPR. Dans certains cas, la barrière peut être localisée dans le panache pour capturer les parties les plus concentrées du panache.

Les considérations géotechniques pour la localisation de la barrière peuvent inclure la présence de réseaux enterrés, de lignes souterraines ou des sédiments fortement consolidés. Ces facteurs rendront plus difficile l'installation de la BPR. La présence de bâtiments ou d'autres structures à la surface peut aussi empêcher l'installation dans certains secteurs.

Les considérations administratives peuvent également influencer l'emplacement de la barrière, par exemple dans une situation où le panache serait sorti des limites du site.

Configuration de la BPR

Deux configurations de BPR, mur continu et « Funnel and Gate », sont généralement utilisées. Le mur continu consiste seulement en une zone réactive. Pour le système « Funnel and Gate », la zone réactive (porte) est entourée de murs imperméables pour rabattre le panache dans la porte. D'autres configurations existent mais ne sont que des variantes des deux premières.

Le choix de la mise en place d'une configuration dépend :

- des conditions du site : structure souterraine, profondeur de l'aquifère trop grande ne permettant pas de réaliser des tranchées continues par exemple ;
- du choix du matériau réactif : temps de séjour long, matériau cher ;
- de l'hétérogénéité de l'aquifère : chemin préférentiel de l'écoulement...

Evaluation du temps de séjour

Le temps de séjour de l'eau souterraine dans la zone réactive dépend des temps de demi-vie des polluants et de leurs concentrations dans l'influent. Les temps de demi-vies sont déterminés par les tests de traitabilité. Pour la concentration du polluant dans l'influent, elle est estimée en fonction des teneurs en polluant les plus hautes que la barrière pourrait rencontrer.

Les évaluations de temps de séjour sont basées sur le nombre de demi-vie exigées pour réduire la concentration du polluant dans l'influent en-dessous de sa concentration visée par le traitement de dépollution.

Epaisseur de la zone réactive

Basée sur la vitesse de l'eau souterraine attendue dans la zone réactive de la barrière et le temps de séjour exigé, l'épaisseur (b) de la zone réactive de la barrière peut être déterminée de la façon suivante :

$$b = V \cdot t_w$$

Avec b (m) l'épaisseur de la zone réactive, V (m/h) la vitesse du flux d'eau souterraine et t_w (h) le temps de séjour.

La modélisation hydrologique peut être utilisée pour déterminer la vitesse de l'eau souterraine attendue dans la zone réactive. Des facteurs de correction doivent être utilisés pour la température et la densité apparente. Les facteurs de sécurité peuvent être appliqués à l'épaisseur calculée pour prendre en compte les variations saisonnières du flux, la perte potentielle de réactivité du matériau dans le temps et d'autres incertitudes du terrain.

Facteurs de correction et de sécurité

Facteur de correction :

Des corrections sont requises pour ajuster le taux d'élimination obtenu en laboratoire à l'application sur le terrain. La densité apparente et la température sont deux paramètres qui diffèrent souvent entre les conditions de laboratoire et de terrain.

La température de l'eau souterraine sur le terrain (typiquement 10°C) est généralement inférieure à la température utilisée pour les tests de colonne en laboratoire (typiquement entre 20 à 25°C). En conséquence, le temps de séjour déterminé en laboratoire peut nécessiter une correction pour prendre en compte cet écart. Diverses études sont en cours sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius pour corriger la différence de température. L'équation d'Arrhenius relie la constante de réaction (k) à la température (T) en kelvin :

$$k \propto e^{-E/R \cdot T}$$

Où E est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfait (8,314 K.J/mol). L'équation peut être réarrangée comme :

$$\ln k = (\ln A) - (E/R \cdot T)$$

Avec k la constante de réaction, A le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits et T la température (kelvin).

Le tracé de ln k en fonction de 1/T donne une droite dont la pente est -E/R et l'ordonnée à l'origine (lnA) . Des données expérimentales de contrôle de la température réalisées par des tests de colonne indiquent donc que l'effet de la température sur le temps de séjour suit l'équation Arrhenius (ETI, 1997).

La densité apparente de la zone réactive sur le site est généralement inférieure à la densité apparente mesurée en laboratoire. Donc, la superficie du matériau réactif par volume d'unité d'eau souterraine sur le site peut être inférieure à la superficie évaluée pendant le test colonne.

Le temps de demi-vie est proportionnel à la superficie spécifique du matériau réactif, donc le temps de séjour sur le site doit être augmenté pour compenser la diminution de superficie dans le matériau réactif. Actuellement, il n'y a aucune indication claire qui permette de déterminer un facteur de correction de la densité apparente. Dans une certaine mesure, ce facteur dépendrait de l'efficacité de construction et la façon dont le matériau réactif se consolide après la construction.

Facteur de sécurité :

Un enjeu majeur de la conception et la construction de BPR est l'incorporation d'un facteur de sécurité approprié. L'estimation de ce facteur est délicate car les paramètres utilisés peuvent varier jusqu'à un ordre de grandeur. Les paramètres qui peuvent affecter la performance en raison de variation sont la concentration en polluant dans l'influent, le gradient hydraulique, la direction du flux et la conductivité hydraulique. De plus, on devrait considérer des changements potentiels de la géochimie de l'eau souterraine, de la porosité et des variations des températures saisonnières.

Le facteur de sécurité peut être pris en compte lors de la détermination finale de la longueur de la zone réactive, si des incertitudes sont identifiées sur la vitesse et la direction du flux d'eau souterraine, du fait de variations saisonnières ou de manques de mesures lors de la caractérisation du site.

Modélisation géochimique

L'évaluation du fonctionnement d'une barrière implique d'appréhender l'impact sur la chimie des eaux souterraines. Les modèles géochimiques comme PHREEQC ou EQ3/6 permettent, connaissant la composition chimique des eaux, de déterminer la spéciation des polluants et des éléments en solution

et de calculer les indices de saturation des minéraux dans la nappe et au contact du réactif. Ce type d'information peut donc être utilisé dans la conception de la barrière pour :

- estimer les modifications géochimiques induites par la BPR ;
- évaluer le comportement à long terme, en particulier la précipitation de phases secondaires conduisant au colmatage de la barrière et/ou à la diminution de son potentiel de piégeage.

En revanche, force est d'admettre que la modélisation couplée hydro-biogéochimique appliquée à la conception de BPR reste marginale. Ce type d'approche implique une expertise scientifique très fine en hydrogéologie et en géochimie et de très nombreuses données.

METHODE DE CONSTRUCTION

Une fois le dimensionnement de la BPR réalisé, une technique de construction appropriée doit être choisie. Les facteurs limitants et qui orientent le choix de la technique de construction sont les suivants :

- Profondeur de l'installation ;
- Perméabilité nécessaire de la zone réactive ;
- Topographie du site ;
- Accès du site et espace de travail ;
- Contraintes géotechniques ;
- Caractéristiques des sols ;
- Exigences d'élimination des déblais de tranchées contaminés ;
- Coûts.

La zone réactive est la partie de l'aquifère qui est modifiée pour contenir le matériau réactif par lequel le panache de pollution s'écoulera. Dans une configuration de barrière réactive continue, la zone réactive est étendue tout le long de la barrière. Dans un système « Funnel and Gate », une partie seulement de la longueur totale de la barrière est réactive.

La zone réactive est généralement creusée et remplie de matériau réactif jusqu'à une cote supérieure au niveau de la nappe phréatique afin de prendre en compte les fluctuations possibles du niveau d'eau. Cette zone est scellée au fond dans l'aquitard, à moins que la BPR n'ait une configuration de barrière en suspension. Dans un système « Funnel and Gate », les murs de rabattement peuvent aussi être scellés dans l'aquitard.

Les techniques les plus courantes d'excavation et de mise en place de la paroi sont l'excavation avec une pelle rétro (standard ou modifiée) ou une pelle « crapaud ». La mise en place du réactif se fait au moyen de caissons ou de trancheuses continues. Une technique d'excavation également éprouvée pour les systèmes de type tranchée est la technique de stabilisation par boue à base de biopolymère. Cette variante met en œuvre une boue biodégradable à base de gomme guar qui va stabiliser la tranchée. Le matériau réactif, en l'occurrence des granules de fer, est déversé dans la tranchée. Ensuite la boue se dégrade, laissant le matériau réactif en place. D'autres techniques existent comme la fracturation hydraulique, l'injection sous pression ou le « Deep Soil Mixing ».

Différents types d'écrans imperméables sont utilisés pour rabattre la pollution : les parois sol-bentonite, les parois ciment-bentonite et les écrans de palplanches.

**Présentation détaillée des exemples :
Retour d'expérience pour le traitement de l'arsenic**

***Essais de traitement de l'arsenic par expérimentation
pilote, problématique du colmatage du filtre d'alumine
activée***

Les travaux de Courcelles en 2007 (Courcelles, 2007) visent à étudier le traitement de l'arsenic par une BPR d'alumine activée, dans un milieu riche en Matières En Suspension (MES). Les travaux sont réalisés dans un but d'application pour la barrière panneau-drain® de Solétanche-Bachy (filtres amovibles).

Lors de son passage dans le filtre d'alumine activée, l'arsenic est retenu par chimisorption à la surface des hydroxydes d'alumine. Lorsque ces derniers sont complètement saturés, la durée de vie chimique du filtre est atteinte ; il est alors nécessaire de le régénérer ou de le remplacer. Certaines observations sur site ont montré que les MES pouvaient générer des pertes de charge importantes dans le filtre (Courcelles, 2007).

Lors de l'essai expérimental de colmatage du filtre d'alumine activée, deux types de particules aux caractéristiques très différentes ont été retenues : la bentonite et la fumée de silice.

La bentonite se compose d'un mélange de minéraux argileux : smectites et illites. Cette composition riche en smectites possède de fortes réactivités physique et chimique car elle possède une très grande capacité d'échange cationique (Tableau 1). Cette capacité d'échange cationique, qui est fonction du pH, caractérise le potentiel des argiles à échanger des cations.

Capacité d'Echange Cationique (meq/100g)	
Smectites	80-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
Kaolinites	1-10
Chlorites	<10

Tableau 1 – Capacité d'échange cationique de certains minéraux argileux (Courcelles, 2007).

La fumée de silice (SiO_2) donne au contact de l'eau l'acide silicique (Si(OH)_4). Pour des valeurs de pH égales à 8 (valeur mesurée tout au long des essais sur alumine) l'acide silicique est prédominant comme l'indique la Figure 1. Les particules traversant le filtre d'alumine ne seront donc pas chargées ou légèrement chargées négativement.

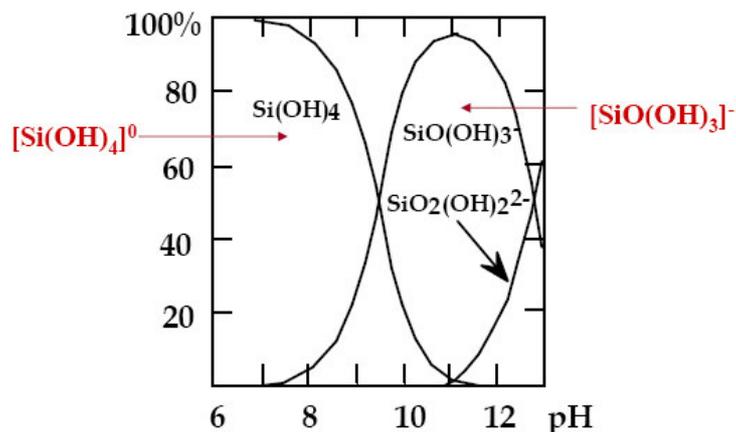


Figure 1 – Diagramme de spéciation du silicium (Courcelles, 2007).

Contrairement à la bentonite qui va être retenue par interaction des charges électrostatiques, la rétention des particules de silice n'est pas favorisée par la charge de surface. Elle sera donc uniquement mécanique.

L'action du filtre d'alumine activée est fortement influencé par le pH puisque celui-ci contrôle la charge du filtre (Figure 2). Cette figure représente l'évolution du potentiel zéta en fonction du pH final de la

solution. Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique de particules en suspension au sein d'un milieu liquide. Ainsi, pour un $\text{pH} > 9,5$, le filtre est chargé négativement tandis que lorsque le $\text{pH} < 9,5$, le filtre est chargé positivement.

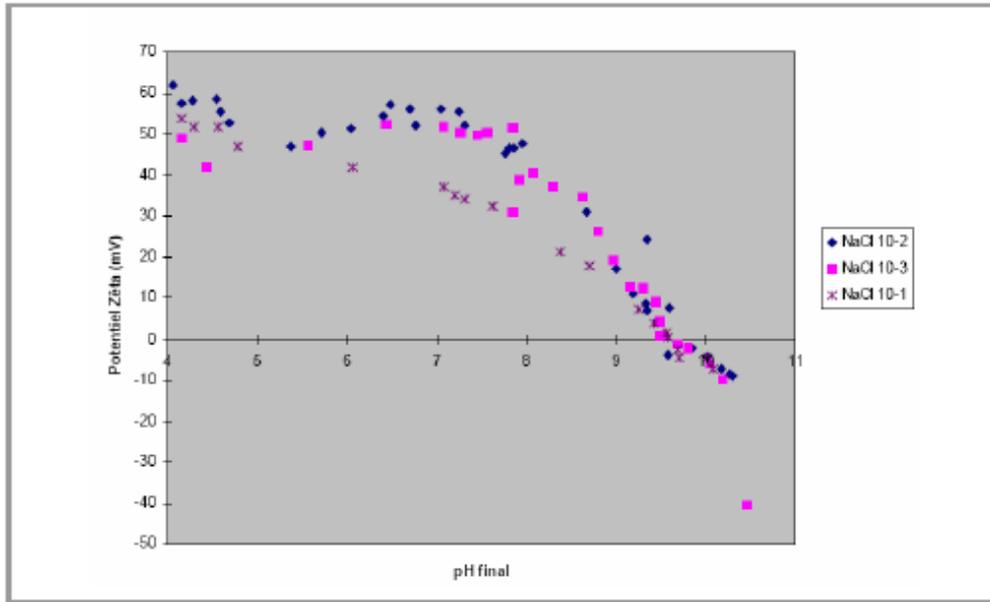


Figure 2 – Potentiel zêta de l'alumine activée (Courcelles, 2007).

Dans le cas d'un $\text{pH} < 9,5$ (test réalisé avec un pH de 8), l'alumine, chargée positivement, va donc adsorber les minéraux de bentonites chargés négativement et un front de rétention va avancer peu à peu (colmatage du filtre) (Figure 3).

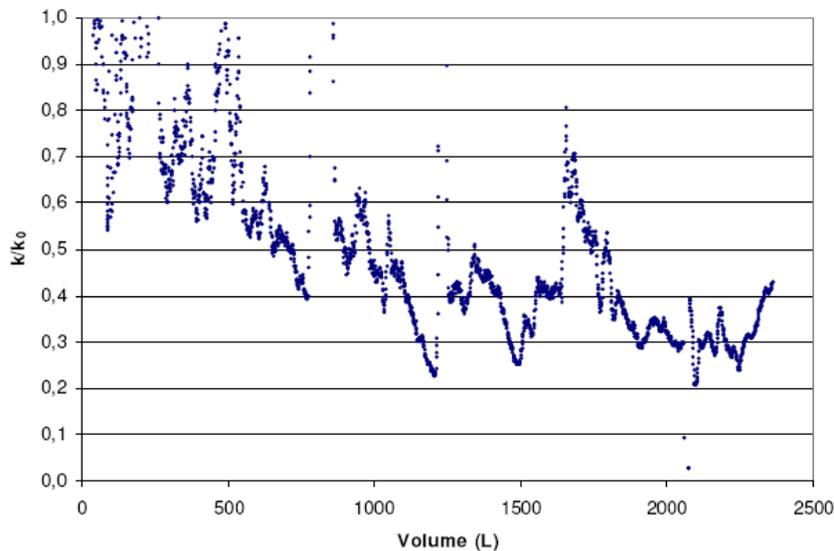


Figure 3 – Evolution de la conductivité hydraulique du test avec la bentonite (Courcelles, 2007).

Dans le cas des particules de silice, le colmatage du filtre (Figure 4) dépend du diamètre des particules de silice par rapport à celles du filtre. Plus les particules du filtre sont petites (ici 1-3 mm), plus la rétention des particules de silice est favorisée.

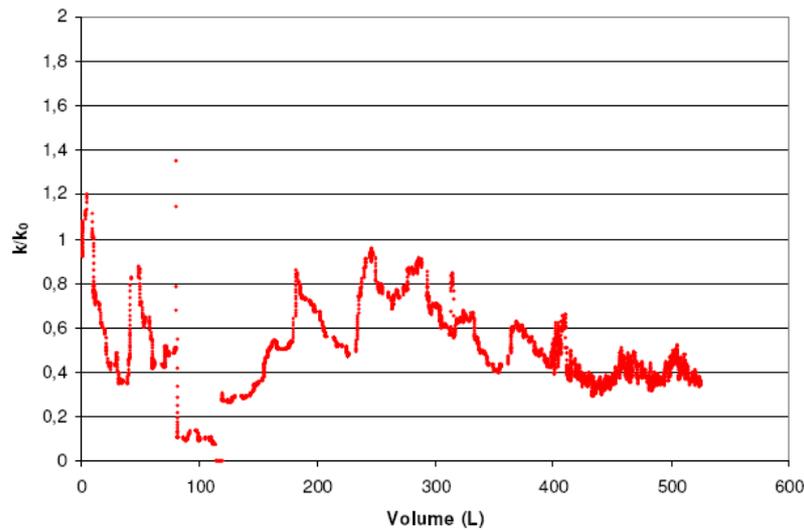


Figure 4 – Evolution de la conductivité hydraulique du test avec la fumée de silice (Courcelles, 2007)

Cependant, on note que la rétention de la fumée de silice est progressive (Figure 5).

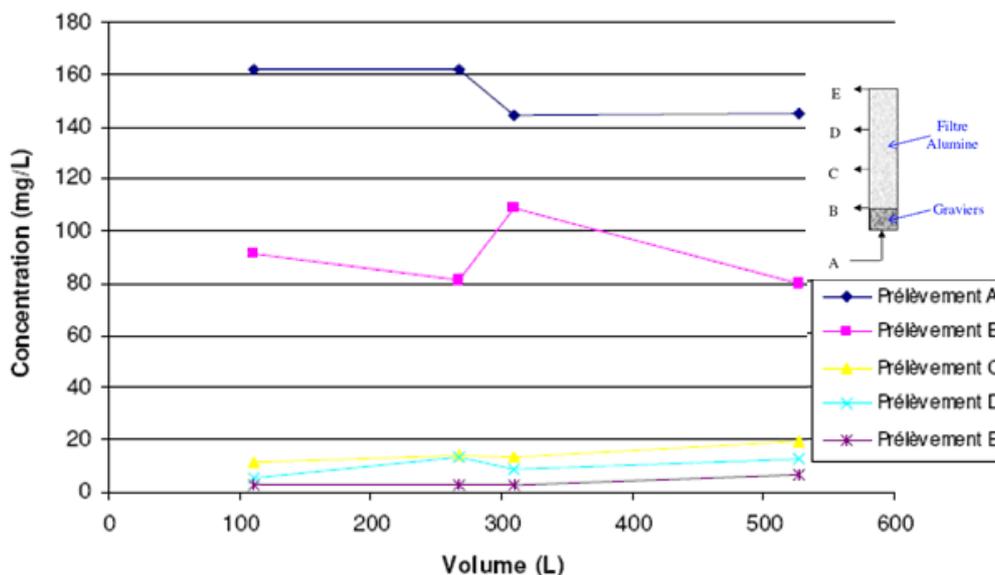


Figure 5 – Concentration en fumée de silice dans les eaux (Courcelles, 2007)

Les filtres d'alumine colmatés par des MES ont fait l'objet de tests expérimentaux de décolmatage par percolation en sens inverse ou « vidanges » successives. Les essais de décolmatage s'avèrent plus concluants lorsque les forces électrostatiques entre le filtre et les MES sont faibles (cas de la fumée de silice), une simple percolation en sens inverse permet de nettoyer le filtre (Tableau 2). Le décolmatage est effectué par « vidanges » successives pour les particules plus réactives (cas de la bentonite) (Figure 6).

Essai	k/k_0 après filtration	k/k_0 après circulation inverse
2-2	0,60	0,99
2-3	0,45	0,96

Tableau 2 – Efficacité du décolmatage pour les tests avec la fumée de silice (Courcelles, 2007).

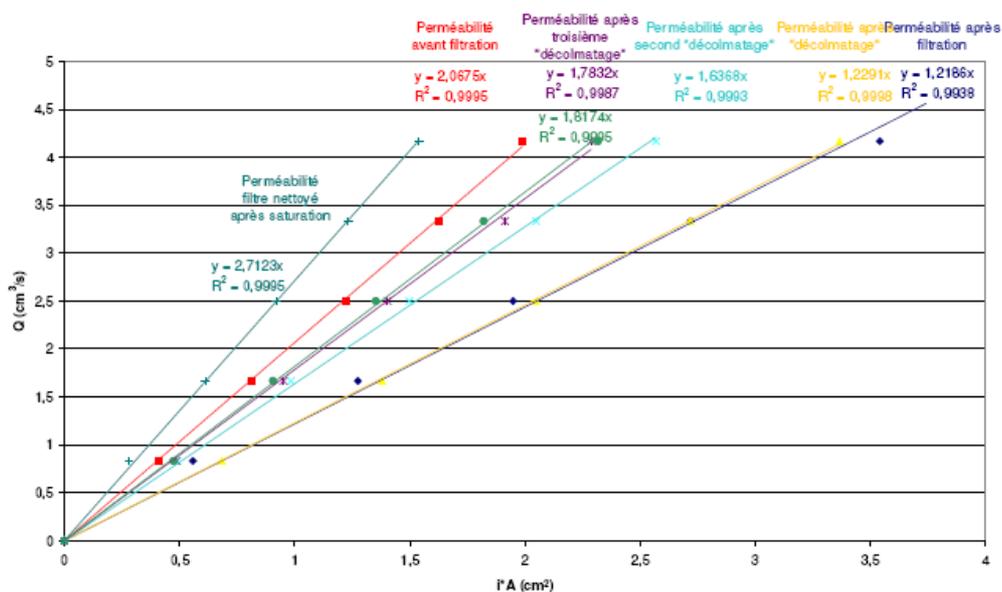


Figure 6 – Essais de perméabilités après différentes tentatives de décolmatage ou « vidanges » (Courcelles, 2007).

A noter que dans le cas d'un filtre colmaté par formation de précipités, notamment précipités de calcite, seule la dissolution de celle-ci serait efficace mais elle entrainerait une perte du matériau réactif du filtre. Il est donc plus difficile de régénérer un filtre colmaté par la formation d'un précipité.

***Traitement via le fer à valence zéro - ASARTO – City of East
Helena, Montana – USA***

Contexte et présentation de la BPR pilote mise en place :

Le site est une fonderie localisée au Sud de la ville de East Helena (Wilkin et al., EPA 2008). L'exploitation de la fonderie a généré pendant plus de 100 ans une pollution dans le sol, les eaux souterraines et les eaux de surface des alentours par du plomb, de l'arsenic, du cuivre, du zinc, du cadmium et d'autres substances dangereuses. Les alluvions de la vallée sont perméables, principalement constitués de graviers, de sables et de minces niveaux d'argiles silteuses. La pollution de l'eau souterraine est due à plusieurs sources d'arsenic identifiées sur le plan, dont principalement la zone « Speiss handling area » (Figure 1).



Figure 1 – Photographie aérienne du site montrant l'emplacement de la BPR et les principales sources de pollution d'arsenic (Wilkin et al., EPA 2008).

Le panache de pollution s'étend sur 137 m de large et 640 m de long en aval de la source principale (Figure 2). La concentration moyenne en arsenic est de 20mg/L, avec un flux d'eau souterraine d'environ 0,15 à 0,90 m/jour. Le pilote mis en place est une BPR de 9,1 m de longueur, de 13,7 m de profondeur, de 2,4 m de largeur et constituée de fer granulaire à valence zéro. Ce matériau a été retenu suite à des expérimentations en laboratoire de Lien et Wilkin (2005). La tranchée est remplie de fer granulaire depuis le fond jusqu'à un mètre au dessus du niveau des eaux souterraines (174 tonnes), puis complétée par du sable. La porosité initiale de la barrière est de 50%.

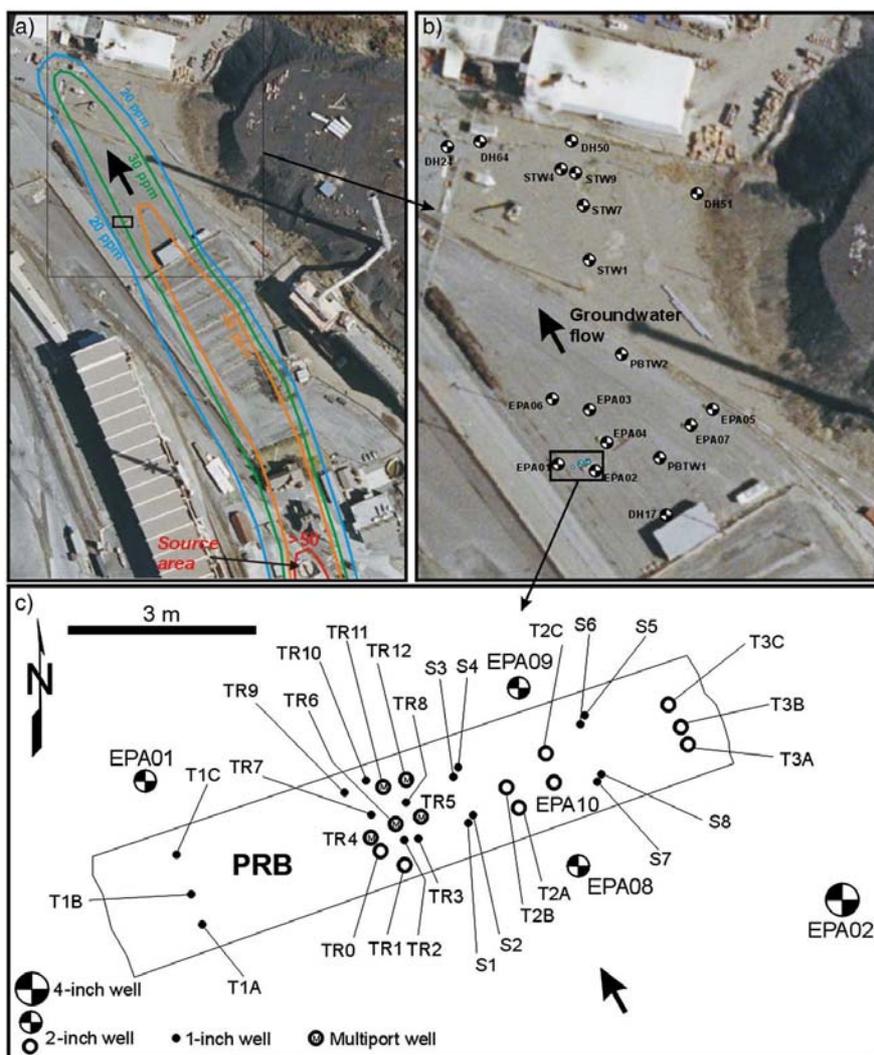


Figure 2 a) iso concentration en arsenic dans la nappe (juin 2006), b) emplacement de la BPR pilot et des piézomètres, c) emplacement des piézomètres dans la BPR (Wilkin et al., EPA 2008).

Des piézomètres de suivi des eaux souterraines sont installés en amont, en aval et au droit de la barrière (environ 40 piézomètres au total). 25 piézomètres sont implantés dans la BPR (Figure 2) afin de surveiller la réactivité du fer et le comportement hydraulique des eaux souterraines.

Site	Fonderie
Ville, pays	East Helena, Montana, USA
Date de mise en place	Juin 2005
Type de tranchée	Continue, site pilote
Réactif	Matériaux granulaires, fer à la valence zéro
Longueur	9,1 m
Largeur	2,4 m
Profondeur	6,1 à 13,7 m
Polluant	Arsenic à une concentration de 25 à 30 mg/L

Tableau 1 – Description du site pilote ASARTO de traitement de l'arsenic par du fer à valence zéro

Suivi du pilote :

Le site pilote a fait l'objet d'un suivi et d'une analyse détaillée durant deux ans pour évaluer l'efficacité de la BPR.

Les analyses et les tests réalisés sur les eaux souterraines sont les suivants :

- Echantillonnage d'eaux à multi-profondeur,
- Echantillonnage d'eaux souterraines 1 mois, 4 mois, 12 mois, 15 et 25 mois après le début de l'opération,
- Analyses in-situ du pH, potentiel redox, oxygène dissous, conductivité hydraulique, turbidité, fer ferreux et sulfures de fer, alcalinité,
- Analyses en laboratoire : métaux, cations, anions, spéciation de l'arsenic, carbone organique dissous.

Après 15 mois de fonctionnement de la BPR, des échantillons du milieu réactif sont collectés sur des axes verticaux (carottes). Les analyses réalisées sont les suivantes :

- Détermination du carbone inorganique,
- Analyses des sulfures / spectrométrie d'absorption des rayons X,
- Microscopie électronique à balayage pour déterminer la morphologie des minéraux précipités.
-
- Tests hydrauliques :

Des essais de pompages et des slug-tests ont été réalisés sur certains piézomètres de manière à évaluer la perméabilité des terrains naturels et de la BPR. Un suivi piézométrique a été mis en place sur la zone d'étude. Les mesures de conductivité hydraulique pour quelques piézomètres situés à différentes profondeurs ont été réalisées par un débitmètre.

Résultats du suivi :

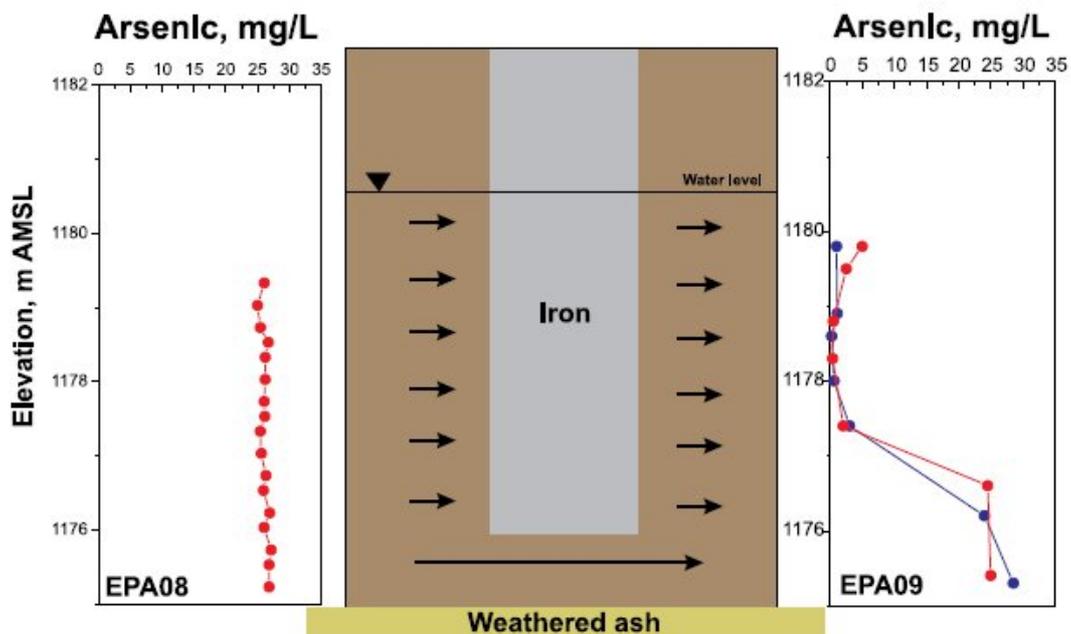


Figure 3 – Variation de la concentration en arsenic en fonction de la profondeur en septembre 2006 (en bleu) et en juillet 2007 (en rouge), selon Wilkin et al., EPA 2008

Après deux ans de suivi des eaux souterraines, les résultats montrent que les concentrations initiales en arsenic supérieures à 25 mg/L ont effectivement été abaissées. A l'intérieur de la BPR les concentrations sont inférieures à 2 mg/L. En aval de la barrière, après 25 mois de fonctionnement (courbe en rouge de la Figure 3), les concentrations en arsenic sont inférieures à 50 µg/L dans la zone saturée de l'aquifère comprise entre 8,8 et 12,8 m. Dans la partie de l'aquifère située entre 12,8 et 14,6 m de profondeur, les concentrations en arsenic augmentent avec la profondeur pour atteindre une valeur maximale de 27 mg/L. Dans cette partie de l'aquifère les concentrations en arsenic ne sont pas atténuées, ce qui montre l'inefficacité de la barrière en profondeur. Ces concentrations élevées sont liées à un défaut de conception de la BPR qui n'atteint pas le substratum imperméable situé à environ 15 m de profondeur. Les incertitudes sur la profondeur du substratum sont à l'origine du sous-dimensionnement de la profondeur retenue pour la barrière.

L'étude des charges piézométriques montre le bon fonctionnement hydraulique de la barrière (faible perte de charge entre l'aquifère en amont et en aval de la BPR). Les perméabilités de la barrière et du milieu environnant sont similaires. Ces deux milieux sont caractérisés par une perméabilité de 60 m/jour ($6,9 \cdot 10^{-4}$ m/s).

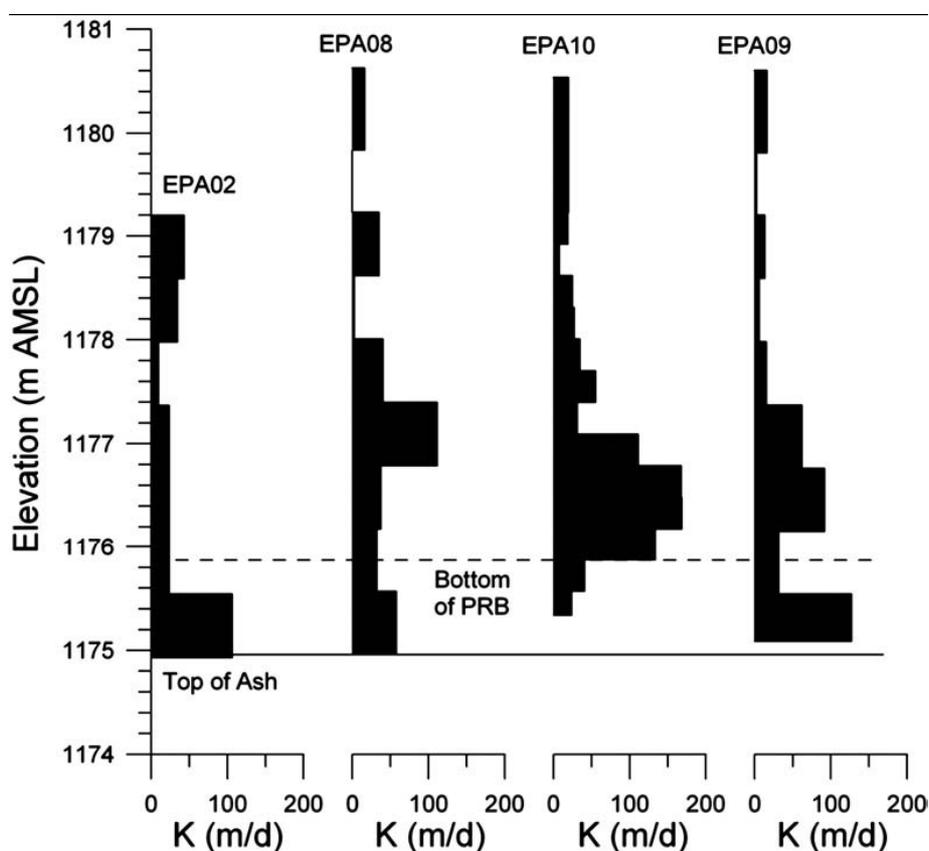


Figure 4 – Distribution de la conductivité hydraulique dans les puits EPA02, EPA08 (entrer BPR), EPA10 (droit BPR) et EPA09 (sortie BPR)

- La surveillance des eaux en aval de la BPR a montré que le pH restait relativement neutre (6,1-6,5), le milieu anaérobie ($DO < 0.5$ mg/L), le potentiel redox entre 130 et 200mV, la concentration en fer ferreux faible ($Fe^{2+} < 10$ mg/L) et le carbone organique dissous inférieur à 5 mg/L.
- A l'intérieur de la BPR, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) augmente fortement les premiers mois (Figure 5), en raison des résidus du bio-polymère utilisés pour l'installation de la BPR. Par la suite, le résidu est progressivement détruit ou transporté, jusqu'à être entièrement éliminé au bout d'un an. L'impact de cette DCO élevée est étudié dans l'étude de Bec et Wilkin, 2009.

La distribution de l'arsenic à l'intérieur de la BPR semble être stable à partir du 15^{ème} mois (Figure 5). Il aura donc fallu un peu plus d'un an pour que la BPR atteigne un régime stationnaire.

En ce qui concerne le pH, il est déterminé par la réaction de formation du fer ferreux ($\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$), puisque l'estimation réalisée en considérant cette réaction concorde avec les résultats mesurés (Figure 5).

Le potentiel redox se stabilise au bout d'un an entre 100 et -200 mV (Figure 5). Cette fourchette correspond typiquement à l'utilisation de fer zéro valent (USEPA, 2003).

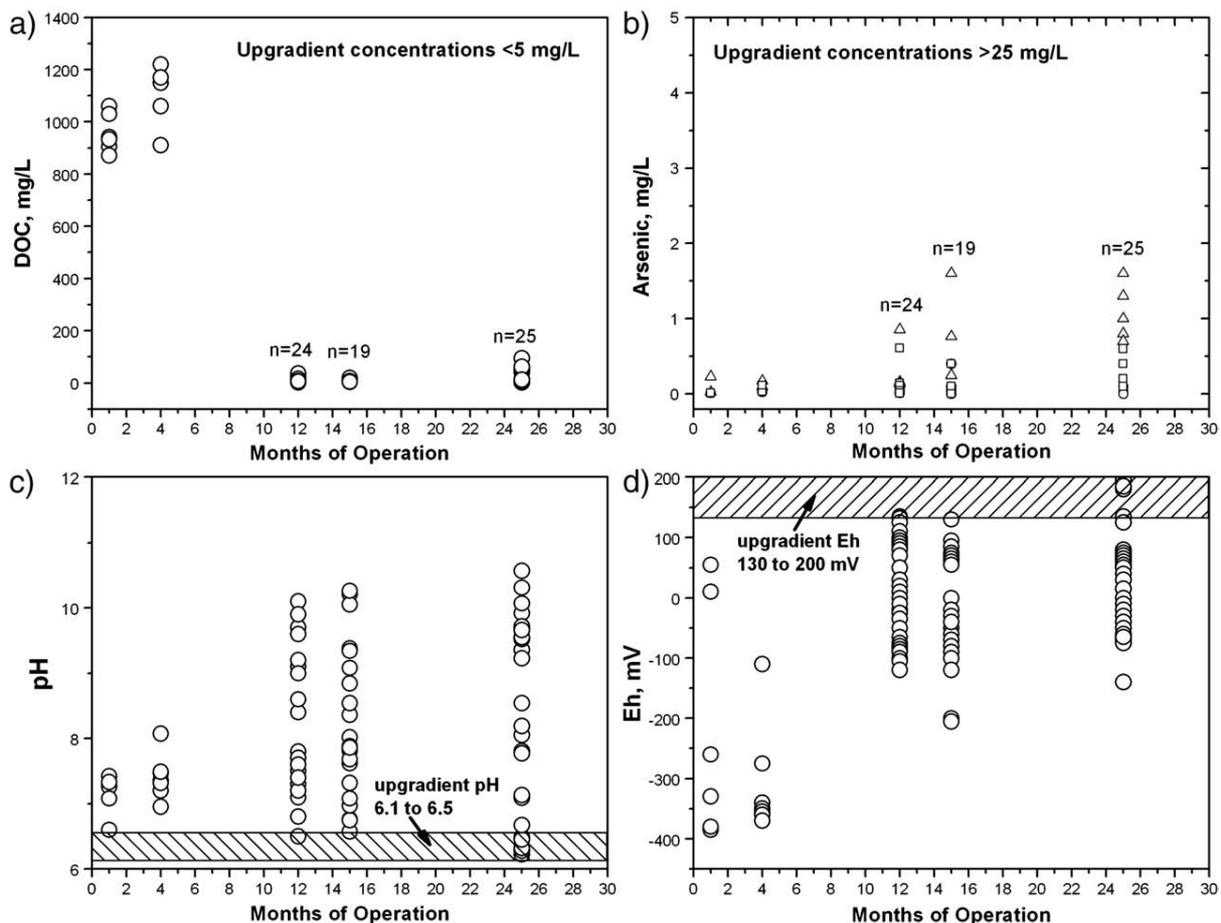


Figure 5 – Comportement chimique dans la BPR a) concentration en DCO au cours du temps, b) concentration en arsenic au cours du temps, c) pH au cours du temps et d) Eh au cours du temps (Wilkin et al, 2009).

Les analyses et tests de la phase solide de la BPR après un an de fonctionnement montrent que moins de 10% du milieu réactif a été utilisé pour la fixation de l'arsenic.

Les techniques de spectrométries utilisées pour analyser le matériel réactif montrent que les processus de fixation de l'arsenic sur la BPR sont complexes. Ces mécanismes de séquestration sont beaucoup plus variés que ceux obtenus en laboratoire. Les échantillons de BPR contiennent de l'arsenic sous forme de trois phases solides distinctes : As (V) et As (III) adsorbés sur des oxy/hydroxydes de fer, et As (III) adsorbé sur des sulfures ferreux. Les analyses spectrométriques ont montré la relation entre les espèces d'arsenic en phase aqueuse et les espèces solides de la BPR.

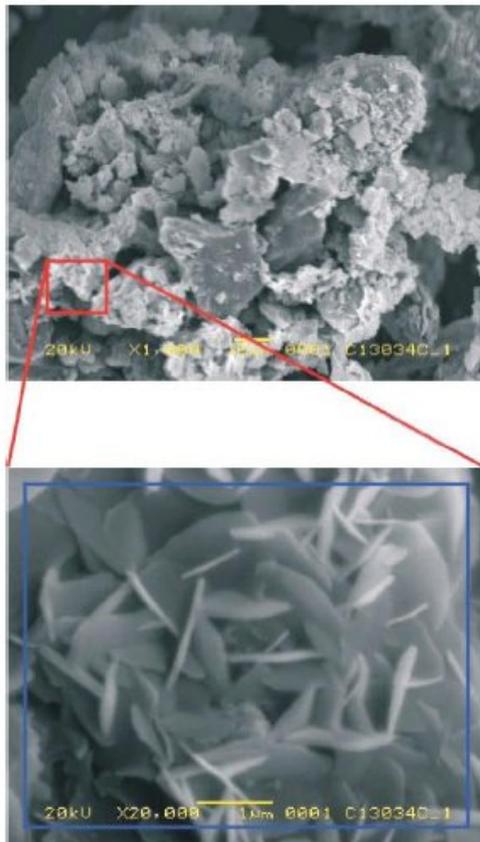


Figure 6 – Figures de corrosions et précipités présents sur les granules de fer, microscopie électronique à balayage, selon Wilkin et al., EPA 2008

Le fer granulaire présente une capacité finie pour fixer l'arsenic d'une solution. Le succès de la BPR pour le traitement de l'arsenic dans les eaux souterraines nécessite donc l'obtention de données détaillées sur les variabilités hydrogéologiques et géochimiques. L'évaluation du flux d'arsenic en fonction de la profondeur est essentielle. Les zones présentant les flux maximum de contaminant vont orienter la géométrie de la BPR.

Les évaluations montrent que, dans le cas du site ASARTO, le traitement de l'arsenic est hautement efficace avec un taux de fixation dans la BPR de $5 \text{ g As/m}^2/\text{jour}$ (Wilkin et al., EPA 2008).

L'étude montre que la nappe d'eau souterraine du site peut être traitée efficacement par une BPR de fer à la valence zéro. Toutefois, dans ce cas précis, le dimensionnement initial de la BPR (profondeur) entraîne un court-circuitage de la barrière par une partie du panache pollué. Tout le panache n'est donc pas traité. Cette erreur initiale de dimensionnement est lourde de conséquences puisque, pour adapter le traitement, il serait nécessaire de reconstituer l'ensemble de la BPR.

Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement du chrome

Essais expérimentaux, procédé de traitement biologique

L'étude en laboratoire (Battaglia et al., 2008) vise à optimiser la réduction biologique du chrome (VI) et à évaluer la faisabilité de la méthode pour un pilote de type « funnel and gate » à panneaux de réactifs amovibles (procédé panneau-drain® de Solétanche-Bachy).

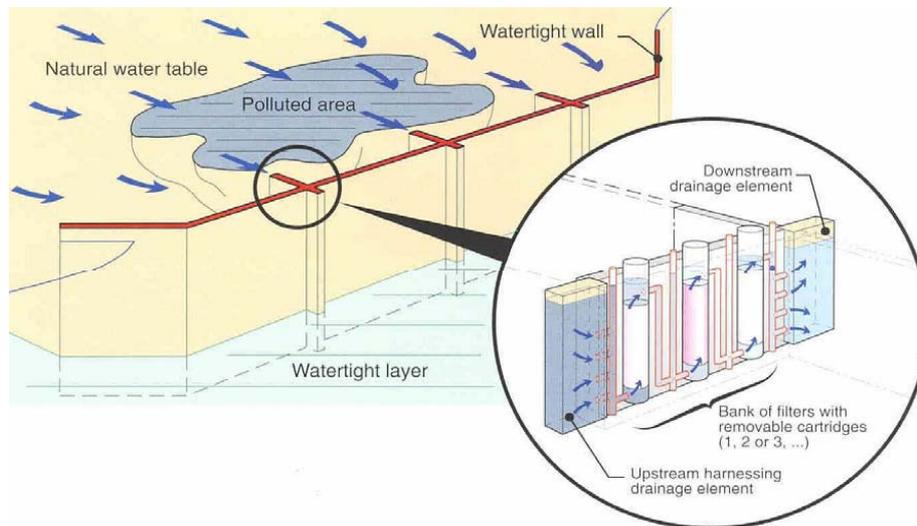


Figure 1 – BPR avec le système de panneau drain, Solétanche-Bachy, France (Battaglia et al., 2008).

Cette BPR comporte plusieurs portes constituées de filtres cylindriques amovibles. Chaque filtre est rempli d'un matériau réactif perméable et peut être facilement retiré et remplacé.

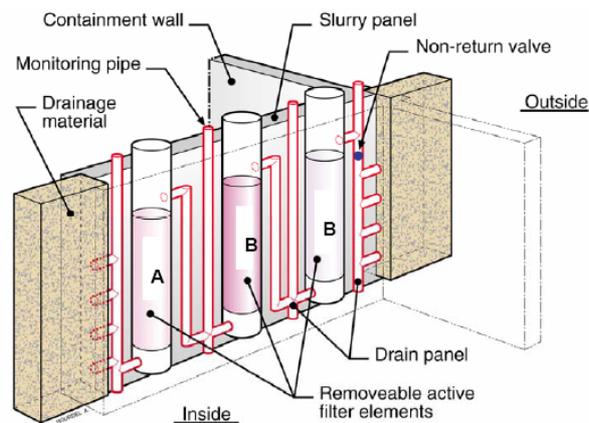


Figure 2 – Principe du traitement des eaux par procédé biologique dans un " Panel-drain system " ; Colonne A : bio film de bactérie sur de la pouzzolane, réduction du Cr (VI) en Cr (III) ; Colonne B : matériau filtrant pour la précipitation de Cr (III) (Battaglia et al., 2008).

Dans le cadre de l'étude de Battaglia et al. (2008), les réacteurs expérimentaux sont remplis de pouzzolane et inoculés par une solution de bactéries sulfato-réductrices. Le refroidissement du réacteur est assuré par la circulation d'eau. Le milieu réactif contient du sulfate de sodium, de l'urée, du DAP (engrais), du $MgCl_2$ et des oligoéléments. Le milieu est étudié avec deux sources d'électrons :

- le lactate de sodium, qui doit être injecté en continu à l'aide d'un système de pompage ;
- le substrat à hydrogène (slow hydrogen releasing substance – SHRS), qui ne nécessite pas d'être injecté en continu. Il s'agit en effet d'un polymère, utilisé dans les techniques de dépollution *in situ* des eaux souterraines, qui libère progressivement du lactate dans l'environnement. Ce lactate est consommé par les bactéries qui produisent ainsi de l'hydrogène.



Figure 3 – Dispositif expérimental (Battaglia et al., 2008).

Du chrome (VI) est ajouté au milieu de culture sous la forme de chromate de sodium, la concentration maximale atteinte dans le réacteur étant de 7,5 mg/L. Les réactions de réduction du chrome par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) sont présentées sur le schéma de la Figure 4.

Biological Cr(VI) reduction

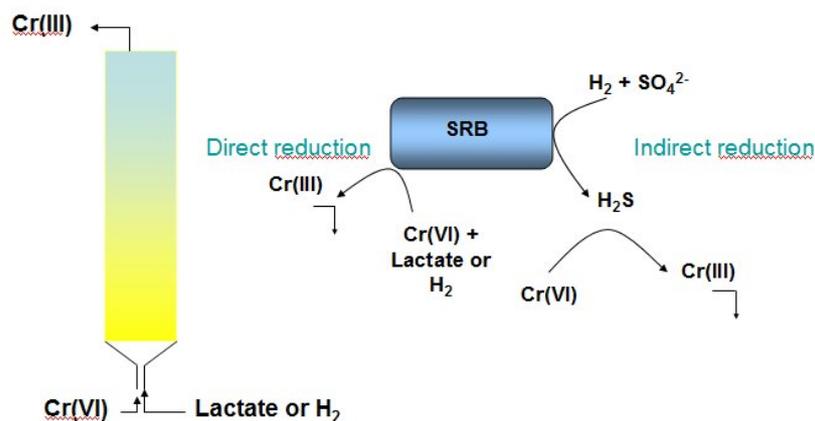


Figure 4 – Schéma des réactions biologiques de réduction du chrome VI

Les figures 5 et 6 présentent l'évolution des principaux paramètres dans la colonne avec le substrat à hydrogène.

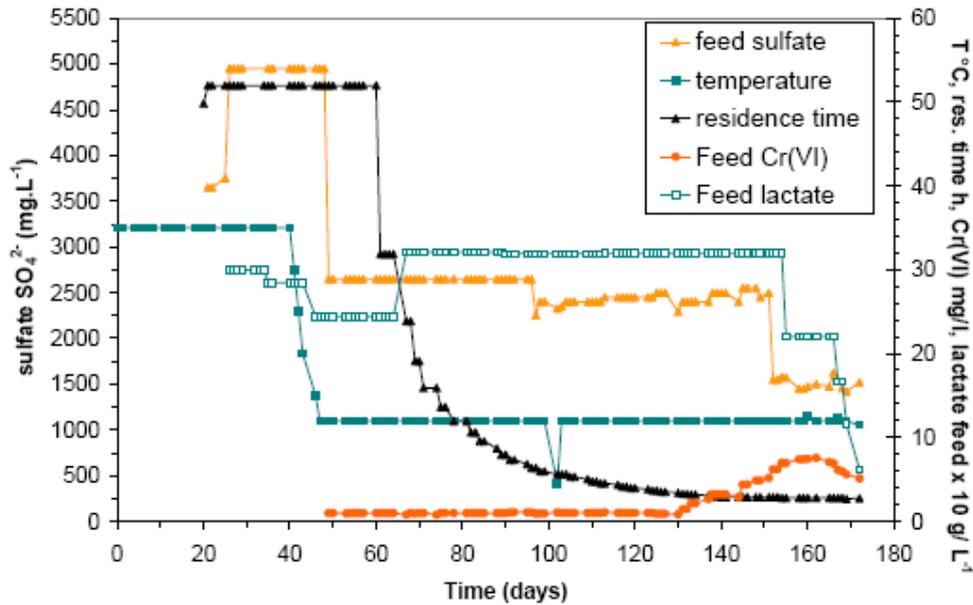


Figure 5 – Evolution des principaux paramètres de la colonne (Battaglia et al., 2008).

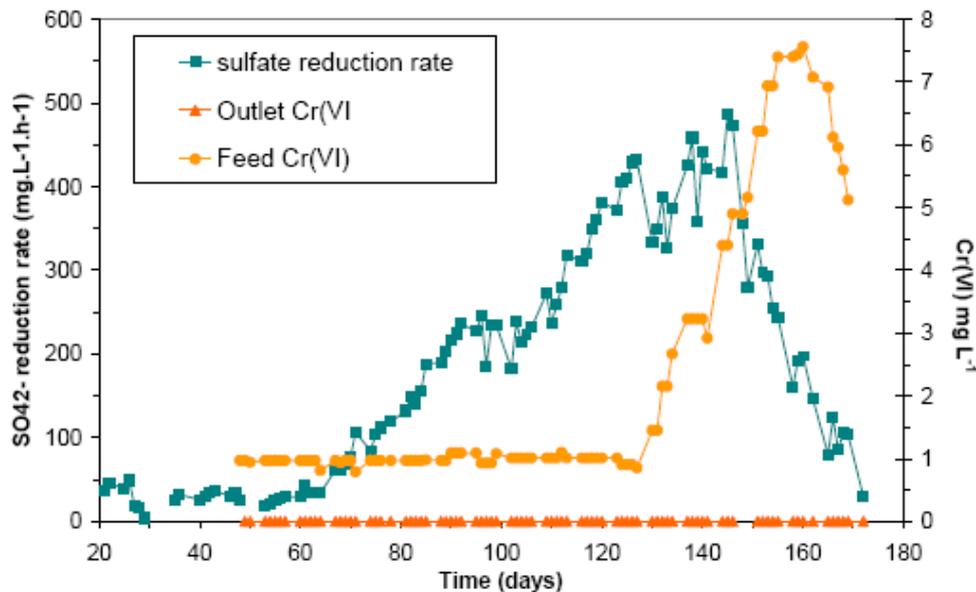


Figure 6 – Evolution de la concentration en Cr(VI) et du taux de réduction des sulfates (Battaglia et al., 2008).

La concentration en sulfate a été diminuée car sa consommation par les bactéries était incomplète. A partir du 50^{ème} jour, la solution d'alimentation a été complétée avec 1 mg/L de Cr(VI) et le débit augmenté progressivement à partir du 60^{ème} jour pour diminuer le temps de séjour du polluant.

Les principaux résultats, avec le substrat à hydrogène, montrent que la sulfato-réduction (réduction bactérienne des sulfates et des chromates) est effective, avec les paramètres suivants :

- une température de 12 °C, équivalente à celle des eaux souterraines,
- en sortie de réacteur, la concentration en chrome (VI) est inférieure à 0,1 mg/L,
- le chrome (III), produit lors de la réaction de réduction, pourrait être retenu par un filtre spécifique au chrome (III),
- le bioréacteur travaille de manière efficace avec un temps de résidence inférieur à 3 heures.

Comme précisé précédemment, le SHRS, substrat libérant progressivement de l'hydrogène, est testé car il s'agit d'un substrat qui s'injecte ponctuellement, contrairement au lactate qui est injecté de manière continue, à l'aide d'une pompe. Le pompage continu de lactate entraîne une consommation d'énergie qui pourrait être optimisée par l'utilisation d'un autre nutriment bactérien, tel que le SHRS.

Les résultats obtenus sur la colonne de percolation avec le substrat SHRS sont présentés dans la figure 7.

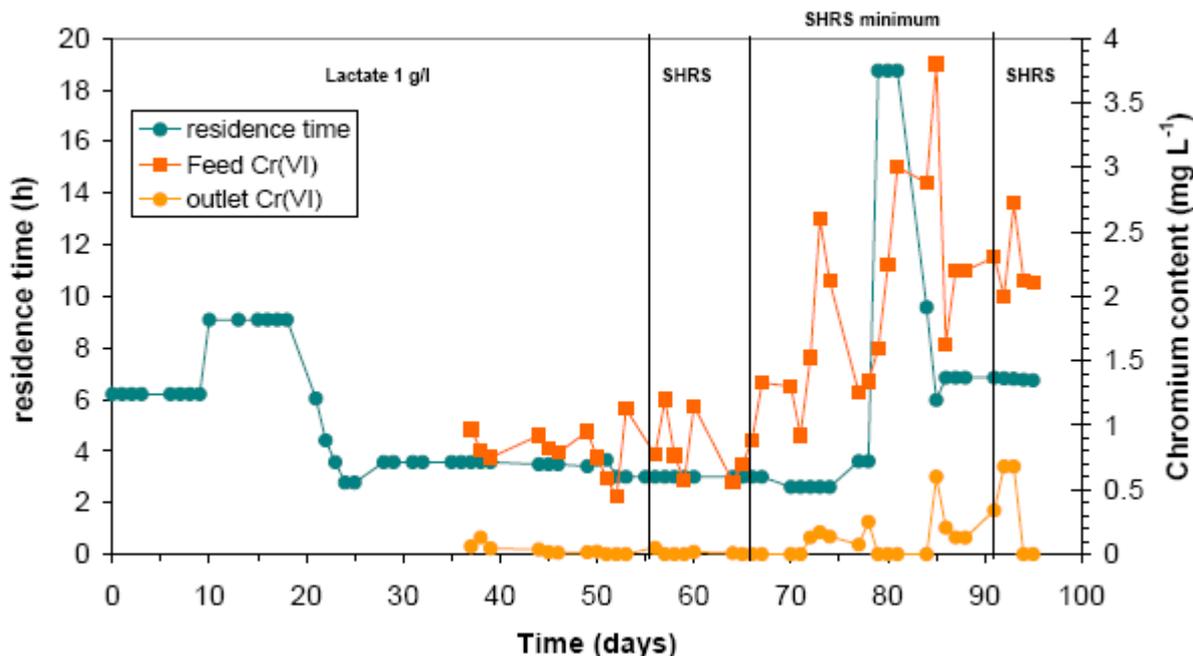


Figure 7 – Substitution du lactate de sodium par le substrat SHRS (Battaglia et al., 2008).

Pour comparer les deux substrats, le temps de séjour doit être comparable. Le faible temps de séjour dans les deux tests doit être la raison pour laquelle l'efficacité d'élimination de la pollution avec le substrat de SHRS était inférieure.

L'efficacité de la réduction bactérienne des chromates et des sulfates en présence des deux substrats a été comparée pour des temps de séjour identiques.

Les résultats obtenus indiquent que l'activité bactérienne de réduction est moins efficace en présence de SHRS que de lactate. L'injection de SHRS induit en effet une diminution du pH et une perte d'efficacité de la réduction bactérienne.

Ainsi, cette étude montre qu'il est possible de traiter une nappe d'eau souterraine polluée par du chrome VI à une concentration supérieure à 7 mg/L avec un système de panneau-drain®, en injectant de manière continue du lactate dans les filtres bioréacteurs.

Une des perspectives de cette étude est le développement d'un support bactérien imprégné de substrat qui permette la diffusion passive des nutriments dans le filtre.

***Tests en colonne du potentiel d'élimination du Cr (VI) par
une bio barrière à base de compost***

Actuellement, de nombreuses recherches sont réalisées sur les capacités d'adsorption des matériaux organiques et l'utilisation de bactéries pour la capture ou la précipitation des métaux dans les eaux. L'étude de Boni et Scaffoni (2008) s'est intéressée à l'utilisation d'un mélange de compost et de gravier siliceux. Des études antérieures menées sur ce type de matériau ont déjà démontré l'efficacité de l'activité microbienne réduisant le Cr (VI) en Cr (III) et formant un composé stable comme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Boni et al., 2005). L'objectif de l'étude est de déterminer les performances des composés organiques dans les BPR pour le traitement du Cr (VI) dans les eaux souterraines.

Le test s'est déroulé en colonne (Figure 1), garnie d'un mélange 1 pour 1 de compost et de graviers siliceux servant de structure (Tableau 1).

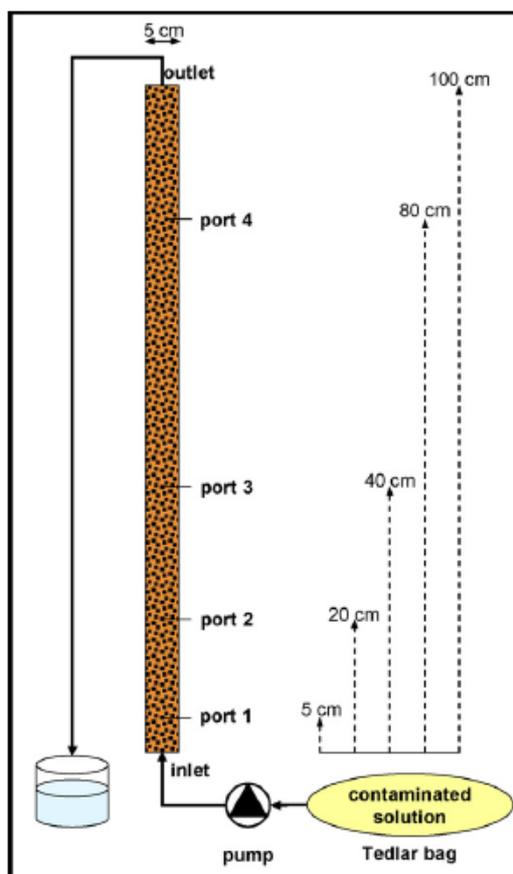


Figure 1 – Schéma de l'installation (Boni and Scaffoni, 2008).

Parameter	Unit	Value
pH		8.48
Water content (U)	(%)	26.10
Total organic carbon (TOC)	(%)	31.95
Humic and fulvic Acids (HA + FA)	(%)	4.44
Total Kjeldahl nitrogen (TKN)	(%)	0.44
Ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)	(%)	0.04
Chlorides (Cl^-)	(%)	0.80
Sulphates (SO_4^{2-})	(%)	0.48
Cd	(mg/kgSS)	<d.l.
Cr	(mg/kgSS)	35.18
Cu	(mg/kgSS)	83.90
Ni	(mg/kgSS)	8.12
Pb	(mg/kgSS)	73.07
Zn	(mg/kgSS)	200.27

Tableau 1 – Composition du compost (Boni and Scaffoni, 2008).

La colonne est dotée de points d'échantillonnage permettant de suivre l'évolution de paramètres sur l'ensemble de la colonne et ainsi de caractériser le comportement du matériau réactif.

Un écoulement ascensionnel de 0,53 mL/min est imposé dans la colonne, avec un temps de rétention de 13 heures pour l'ensemble de la colonne. Les temps de rétention aux points d'échantillonnage 1, 2, 3 et 4 sont respectivement de 0,65, 2,58, 5,16 et 10,32 heures (Boni and Scaffoni, 2008).

Le test s'est déroulé sur une durée de 120 jours, fractionnée en différentes phases (Tableau 2) qui correspondent au passage des différentes solutions (Tableau 3).

Phase	Solution fed to the column	Days
I	A	1-8
II	B	9-28
III	C	29-48
IV	D	49-64
V	E	65-86
VI	B	87-120

Tableau 2 – Phases de l'expérience et durées (Boni and Scaffoni, 2008).

Solution	Composition
A	Solution de Cr (VI) à 2 mg/L
B	Solution de Cr (VI) à 10 mg/L
C	Solution de Cr (VI) à 10 mg/L et de NH ₄ OH à 10,8 mg/L avec une DCO de 400 mg/L (à base d'acide acétique)
D	Solution de Cr (VI) à 10 mg/L et de NH ₄ OH à 10,8 mg/L avec une DCO de 400 mg/L (à base de glucose)
E	Solution de Cr (VI) à 10 mg/L et de NH ₄ OH à 5,4 mg/L avec une DCO de 200 mg/L (à base de glucose)

Tableau 3 – Composition des solutions de l'expérience (d'après Boni and Scaffoni, 2008).

Le passage des différentes solutions vise à évaluer l'influence des réactions biologiques sur la capacité d'élimination du chrome.

Les concentrations en Cr (VI) ont été suivies sur la colonne pendant les différentes phases de l'expérimentation. La figure 2 présente les résultats de ces mesures, en regard de la concentration limite acceptable en sortie du filtre de 5 µg/L (Décret Ministériel 471/99).

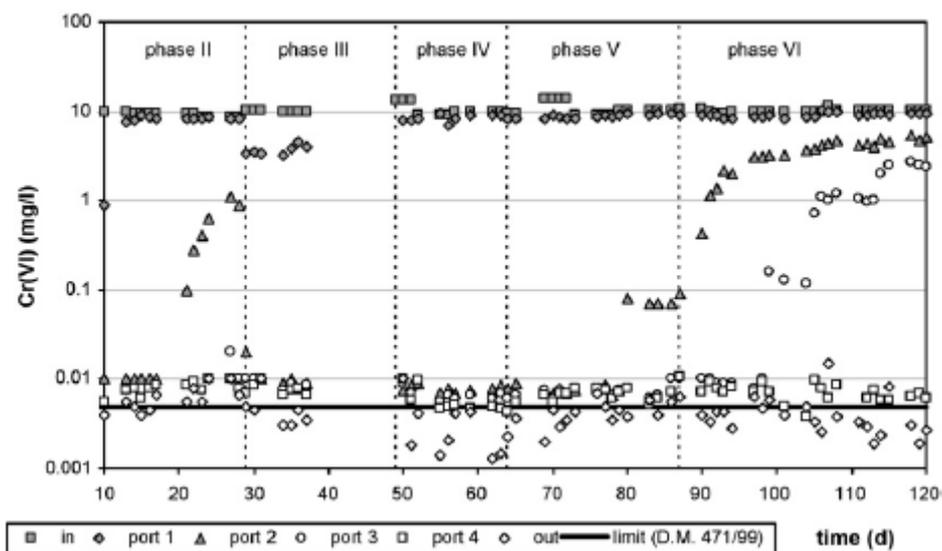


Figure 2 – Evolution de la concentration en Cr (VI) (Boni and Scaffoni, 2008).

Au cours de la première phase, l'efficacité de la colonne est de 99% pour tous les points d'échantillonnage, sauf pour le premier où une efficacité de 80% est mesurée. Les résultats ne sont pas présentés dans ce rapport. Ainsi, un temps de séjour de 2,58 heures serait suffisant pour abaisser efficacement la concentration en chrome VI d'une solution d'entrée de l'ordre de 2 mg/L.

Au vu des résultats de la première phase, une solution plus concentrée en Cr (10 mg/L) a été utilisée lors de la seconde phase de l'expérimentation. L'efficacité de la colonne est restée de l'ordre de 99% en sortie et au niveau du point d'échantillonnage 4 avec des concentrations résiduelles de 4 µg/L et 10 µg/L respectivement. Une diminution progressive de l'efficacité du traitement est observée au niveau des points d'échantillonnage 1 et 2, passant de 90% et 99% au début de la phase à 3% et 87% au bout des 20 jours. Cette diminution de rendement observée dans les premiers points d'échantillonnage résulte :

- d'une part, de l'épuisement de la matière organique, servant de substrat aux micro-organismes qui éliminent la pollution. L'épuisement du substrat organique est constaté via le suivi de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) (cf. figure 3).
- d'autre part, de la saturation des sites d'adsorption du compost sur les premiers centimètres.

La troisième phase a permis de relancer l'activité biologique en apportant des nutriments. Le pourcentage d'élimination du Cr (VI) dans les points d'échantillonnages 1 et 2 est remonté à 60% et 90% respectivement. Cette observation traduit la forte contribution de l'activité biologique à la réduction du Cr (VI). Toutefois, en raison du substrat organique utilisé (acide acétique), une diminution du pH est notée dans les premiers centimètres de la colonne, induisant une diminution de l'activité microbienne.

Dans la quatrième phase, la source de carbone organique (acide acétique) a été remplacée par du glucose. Le changement de source de carbone organique a permis de relever le pH et d'atteindre un rendement d'élimination du Cr (VI) supérieur à 99% avec une consommation de DCO de 350mg/L (Figures 2 et 3).

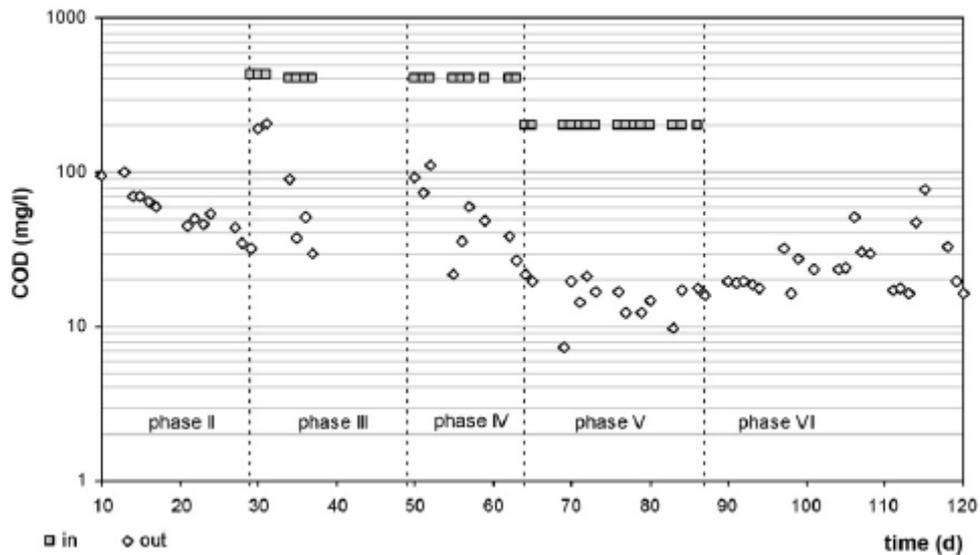


Figure 3 – Demande Chimique en Oxygène (COD en anglais) à l'entrée et à la sortie de la colonne (Boni and Scaffoni, 2008).

Pendant la cinquième phase, la Demande Chimique en Oxygène et la concentration en azote ont été réduites de moitié. Ceci a peu influencé les capacités de la colonne. On remarque une faible augmentation des concentrations en sortie et au point d'échantillonnage 4.

La dernière phase du test, menée en l'absence de substrat organique, a permis d'évaluer l'influence de l'activité microbienne sur l'élimination du Cr (VI). Cette phase expérimentale a montré que l'efficacité mesurée au niveau des points d'échantillonnages 2 et 3 est fortement influencée par l'absence de substrat organique. Ce résultat traduit la prépondérance des processus microbiologiques d'élimination du Cr(VI) à ce niveau de la colonne. Toutefois, au niveau du point d'échantillonnage 4 et en sortie, la diminution de l'activité d'élimination microbologique semble compensée par la capacité d'adsorption du compost.

A partir du point d'échantillonnage 2 de la colonne, le potentiel redox (Figure 4) est de l'ordre de -50 mV. Cette mesure est caractéristique d'un milieu réducteur traduisant une activité biologique.

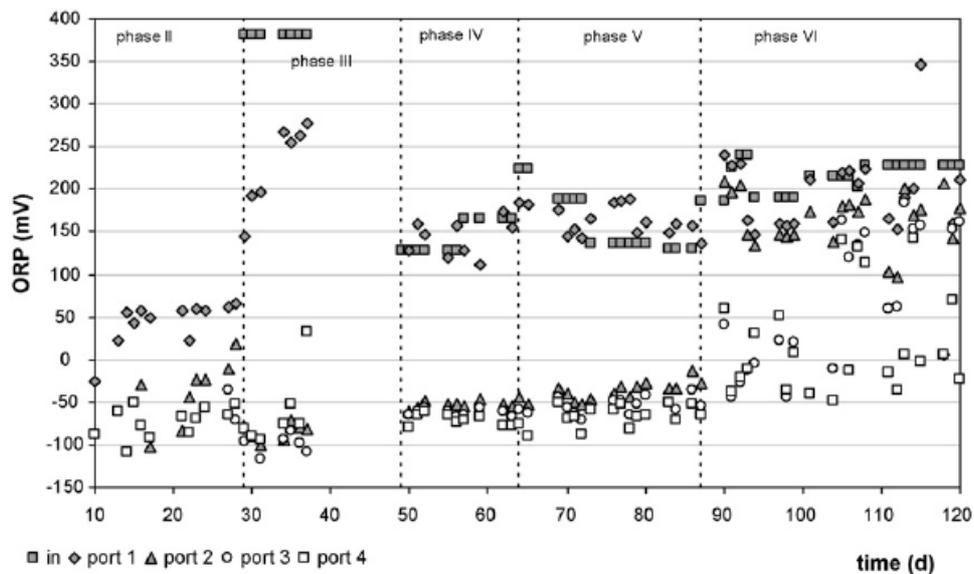


Figure 4 – Evolution du potentiel redox dans la colonne selon (Boni and Scaffoni, 2008).

Le pH dans la colonne varie principalement entre l'entrée et le point d'échantillonnage 1. Ces variations reflètent l'influence directe des solutions introduites. Dans le reste de la colonne, le pH se stabilise graduellement vers 7,5, avec une augmentation du pH coïncidant avec les hauts taux d'élimination du Cr (VI) (Boni and Scaffoni, 2008).

La majorité du chrome capturé se trouve dans les premiers centimètres de la colonne (Figure 5) et le pourcentage de Cr(VI) est relativement faible (Figure 6).

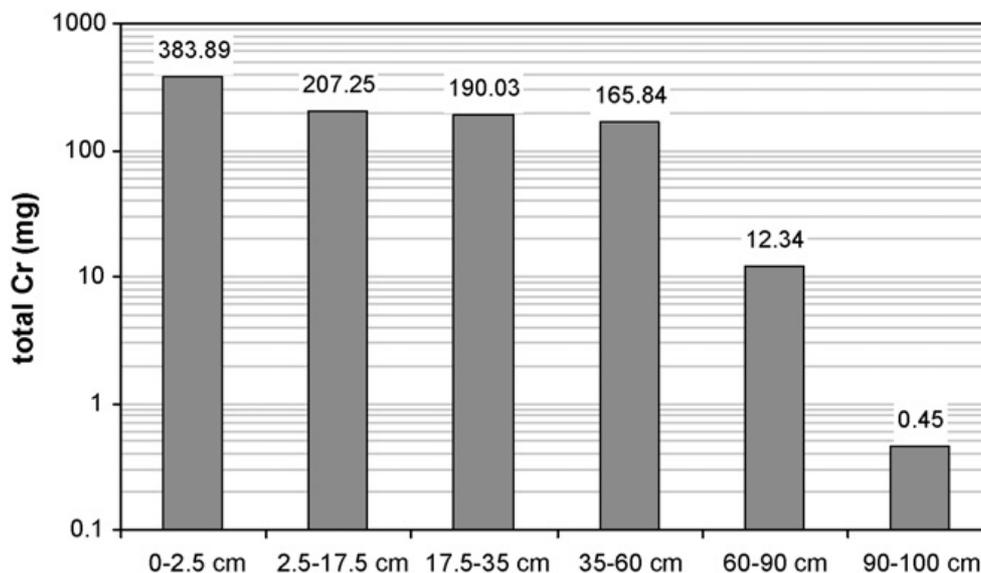


Figure 5 – Quantité de chrome capturé (Boni and Scaffoni, 2008).

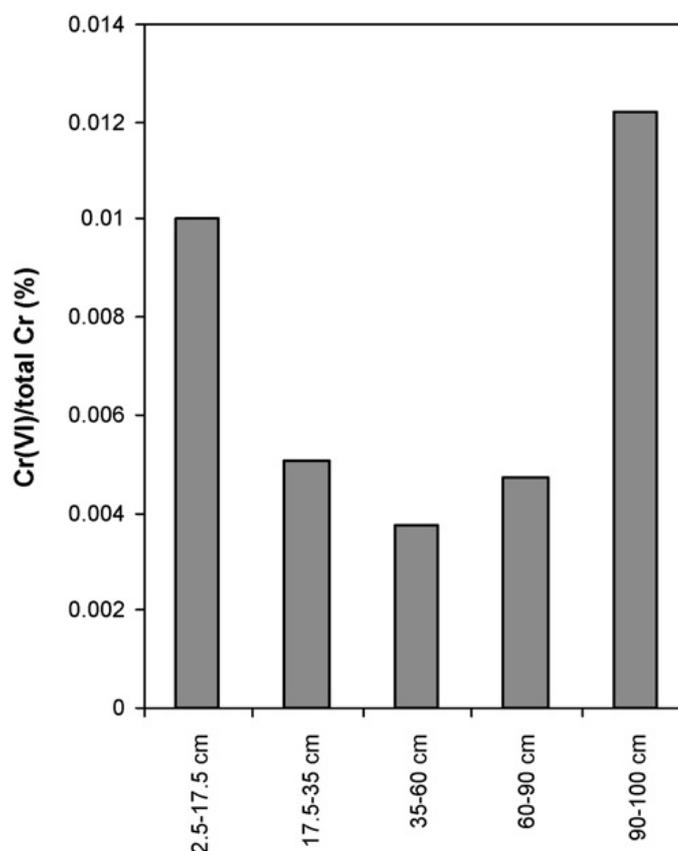


Figure 6 – Pourcentage de Cr (VI) capturé (Boni and Scaffoni, 2008).

La figure 6 indique que le type de chrome capturé est principalement du chrome (III), moins soluble et résultant de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par l'activité biologique. Une faible proportion de Cr(VI) persiste tout de même dans la colonne sous forme adsorbée.

Les résultats obtenus indiquent qu'un mélange à base de compost permet d'obtenir une haute performance de traitement, que cette efficacité est très majoritairement liée à l'activité biologique et que le chrome piégé est réduit sous sa forme d'oxydation III (plus stable et moins soluble).

L'utilisation de matière organique comme le compost semble être une alternative viable pour le traitement du chrome car :

- son efficacité est prouvée en laboratoire ;
- le coût des matières première et secondaire mises en jeu est faible.

***Traitement via le fer à valence zéro – Elizabeth City, North
Carolina - U.S. Coast Guard Support Center :
problématiques liées à un milieu hydrogéologique
hétérogène***

Le site d'Elizabeth City est un ancien atelier de chromage fermé en 1984, après plus de 30 ans d'activités. Les concentrations en chrome dans les sols sont de l'ordre de 14 500 mg/kg. Les eaux souterraines présentent des concentrations élevées en chrome (VI) (supérieure à 10 mg/L) et des concentrations élevées en sulfates (150 mg/L). La présence de composés organo-halogénés volatils est également notée dans une moindre mesure.

Le panache de pollution, d'une largeur de 35 m et d'une profondeur de 6,5 m, se dirige vers la rivière située à 60 m au sud du site.

La roche aquifère est constituée de sédiments comportant une séquence de sables, argiles et silts. La nappe d'eau est située à une profondeur de 1,5 à 2 m sous le terrain naturel. Le milieu présente des lentilles de perméabilités variables. Une lentille plus perméable est située entre 4,5 et 6,5 m de profondeur et correspond au flux de chrome le plus important. Les *slug tests* réalisés mettent en évidence une perméabilité comprise entre $3,5 \cdot 10^{-6}$ m/s et $9,9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Le gradient hydraulique varie de 0,11 à 0,33%. La vitesse des eaux souterraine est comprise entre 0,13 et 0,18 m/j (test au traceur). La base de ces sédiments perméables est une couche silteuse et argileuse (aquitard) située à 6,7 m de profondeur.

En juin 1996, une BPR, de type continu, de 46 m de long, 0,6 m de large et 7,3 m de profondeur, a été mise en place (« continuous wall configuration », voir Tableau 1). Le matériau réactif utilisé est du fer à valence zéro. La BPR est installée à environ 30 m en amont de la rivière (Figure 2). Un réseau de 10 piézomètres de surface a été mis en place pour fournir des informations détaillées sur les changements géochimiques et hydrogéologiques induits par la BPR (Wilkin et al., 2003).

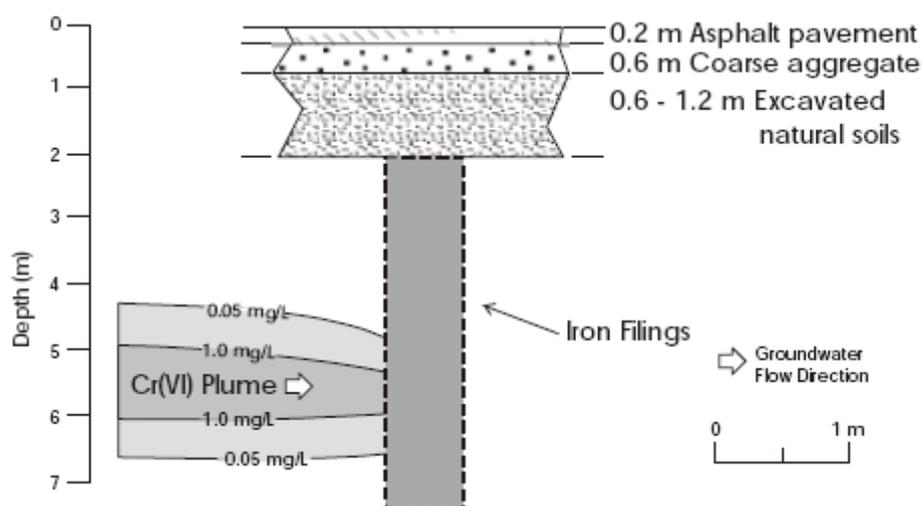


Figure 1 – Représentation de la BPR en coupe (Blowes et al., 1999)

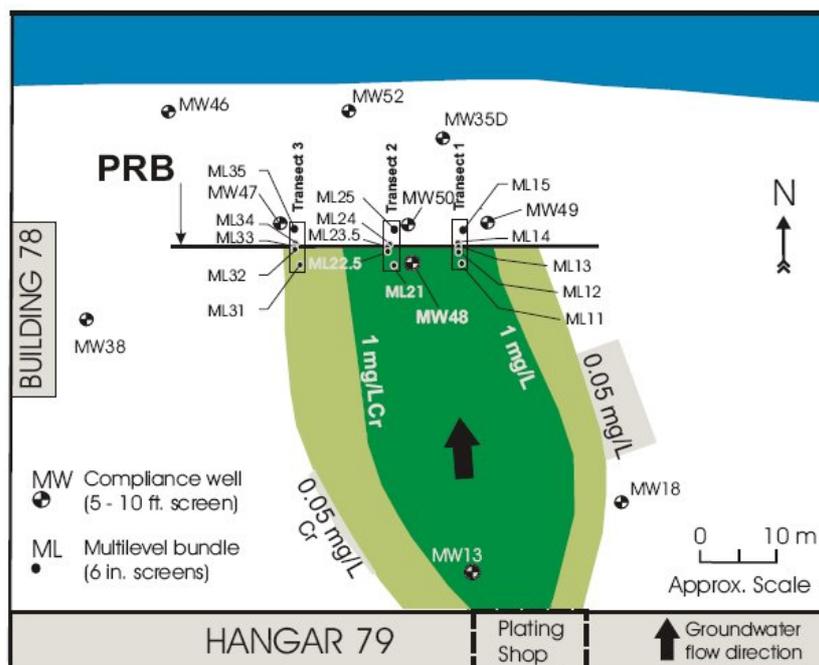


Figure 2 – Disposition du panache de pollution en chrome du site de Elizabeth City (Wilkin et al., 2003)

Site	Atelier de chromage
Ville, pays	Elizabeth City, North Carolina, USA
Date de mise en place	Juin 1996
Type de tranchée	Continue, site pilote, échelle réelle
Réactif	Matériaux granulaires, fer à la valence zéro – 150 m ³ , soit 450 tonnes
Longueur	46 m
Largeur	0,6 m
Profondeur	7,3 m
Polluant	Chrome à une concentration moyenne de 0,5 mg/L
Coût total BPR	500 000 USD (étude de dimensionnement, construction et matériaux)
Coût du réactif	175 000 USD (450 tonnes)

Tableau 1 – Description du site de Elizabeth City de traitement du chrome par du fer à valence zéro

Sur la période de suivi de 1996 à 2001, un bilan de masse, s'appuyant sur le flux d'eau souterraine et les concentrations en amont et en aval de la barrière (concentration moyenne en aval de 0,5 mg/L), a été réalisé et a montré que la BPR était capable de fixer 4,1 kg de chrome par an. En aval de la barrière, on montre que :

- sur les 150 échantillons prélevés durant le suivi, le chrome est détecté sur 9% des échantillons (Wilkin et al., 2003),
- la concentration en chrome la plus élevée est de 5 µg/L (valeur inférieure à la limite de dépollution qui était de 50 µg/L),
- la BPR mise en place est donc efficace pour dépolluer la nappe d'eau souterraine vis-à-vis du chrome.

En passant à travers la barrière, les conditions physico-chimiques des eaux souterraines changent : le pH en amont de la BPR est compris entre 5,4 et 6,6. Au droit de la barrière, le pH est proche de 9,5 et en aval de la barrière, il se stabilise à 7,7 (0,5 m en aval de la barrière). De façon similaire, le potentiel redox (Eh) est de 218 mV en amont de la BPR (oxydant) et devient réducteur dans la BPR (-260 mV). En aval de la barrière il est modérément réducteur (-2 mV). Ces résultats mettent en évidence la corrosion du fer dans la barrière (pH élevé et potentiel redox négatif). La conductivité hydraulique des eaux souterraines diminue de 15 à 30 % entre l'amont et l'aval de la BPR, en raison de la fixation des composés dissous dans la BPR. Les concentrations en chrome, le pH et le Eh sont représentées sur la Figure 3.

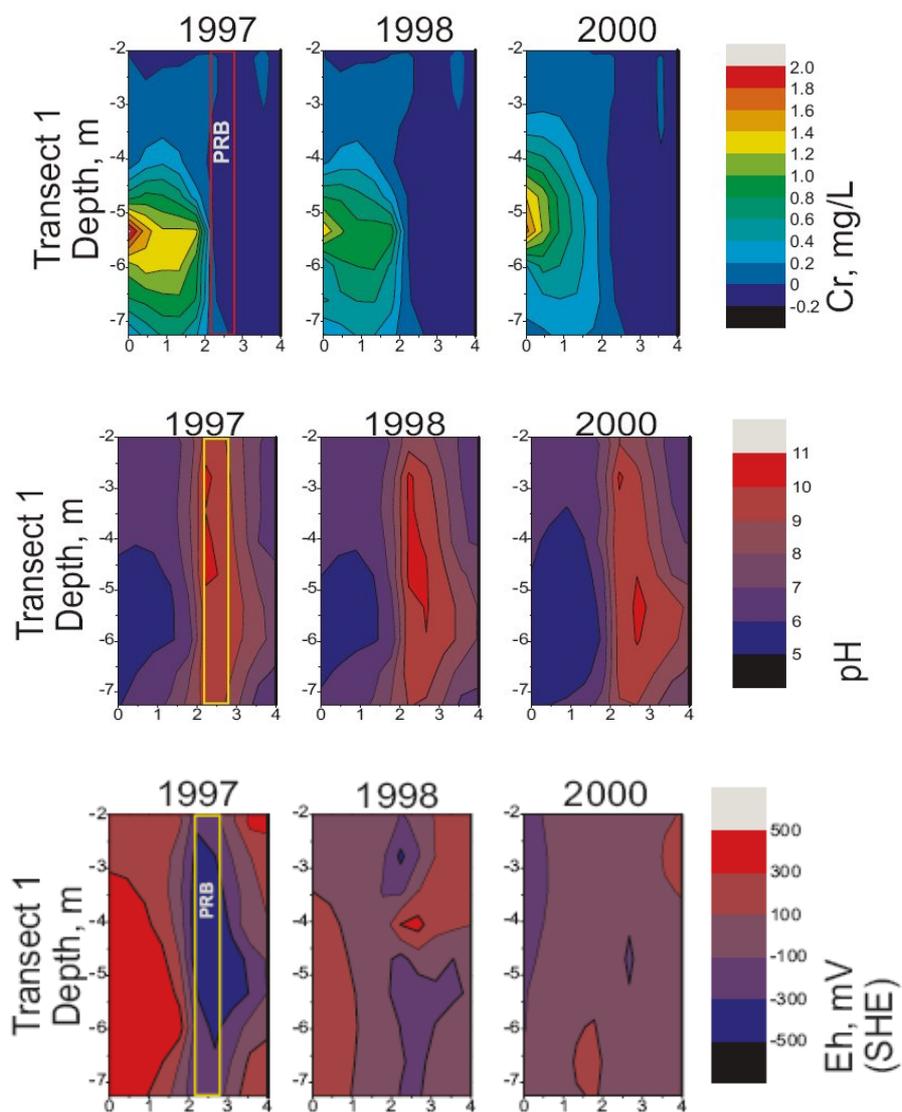


Figure 3 – Concentrations en chrome, pH et Eh dans la partie « transect 1 » de la BPR (Wilkin et al., 2003).

Le suivi des paramètres physico-chimiques dans la BPR montre que celle-ci reste réactive après 5 ans de mise en place (pH et conductivité restent relativement constants). Cependant, le suivi du potentiel redox montre que celui-ci est moins réducteur après 5 ans d'activité.

Entre 4 et 6 m de profondeur, les flux de polluants sont les plus importants (lentille plus perméable). C'est également à ces profondeurs que les analyses d'échantillons de la barrière montrent les concentrations les plus élevées en carbone inorganique, sulfures et biomasse microbienne.

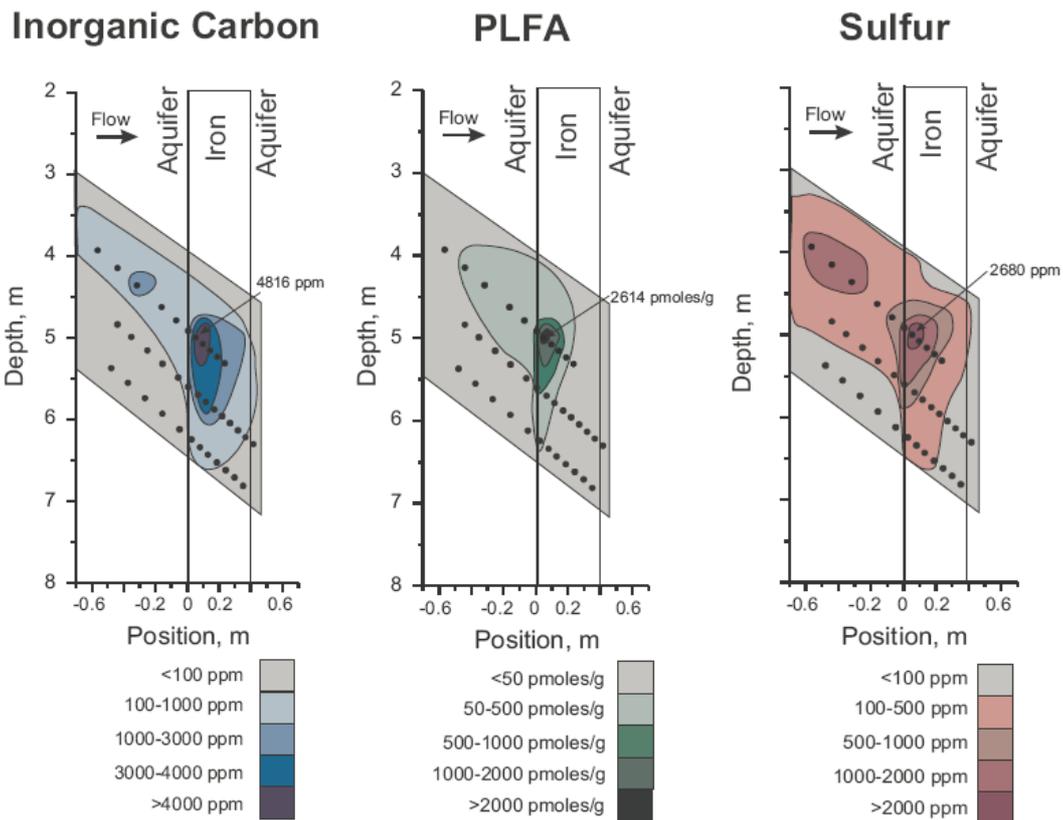


Figure 4 – Concentrations ($\mu\text{g/g}=\text{ppm}$) en carbone inorganique, biomasse et sulfure en fonction de la profondeur de la BPR (juin 2002) (Wilkin et al., 2003).

Les cations dominants dans les eaux souterraines sont, par ordre d'importance, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Les mesures réalisées dans les eaux souterraines montrent que le fer à valence zéro fixe également le calcium et le magnésium, et dans une moindre mesure, le sodium. Les concentrations en potassium ne sont pas affectées par le milieu réactif (cf. Figure 5).

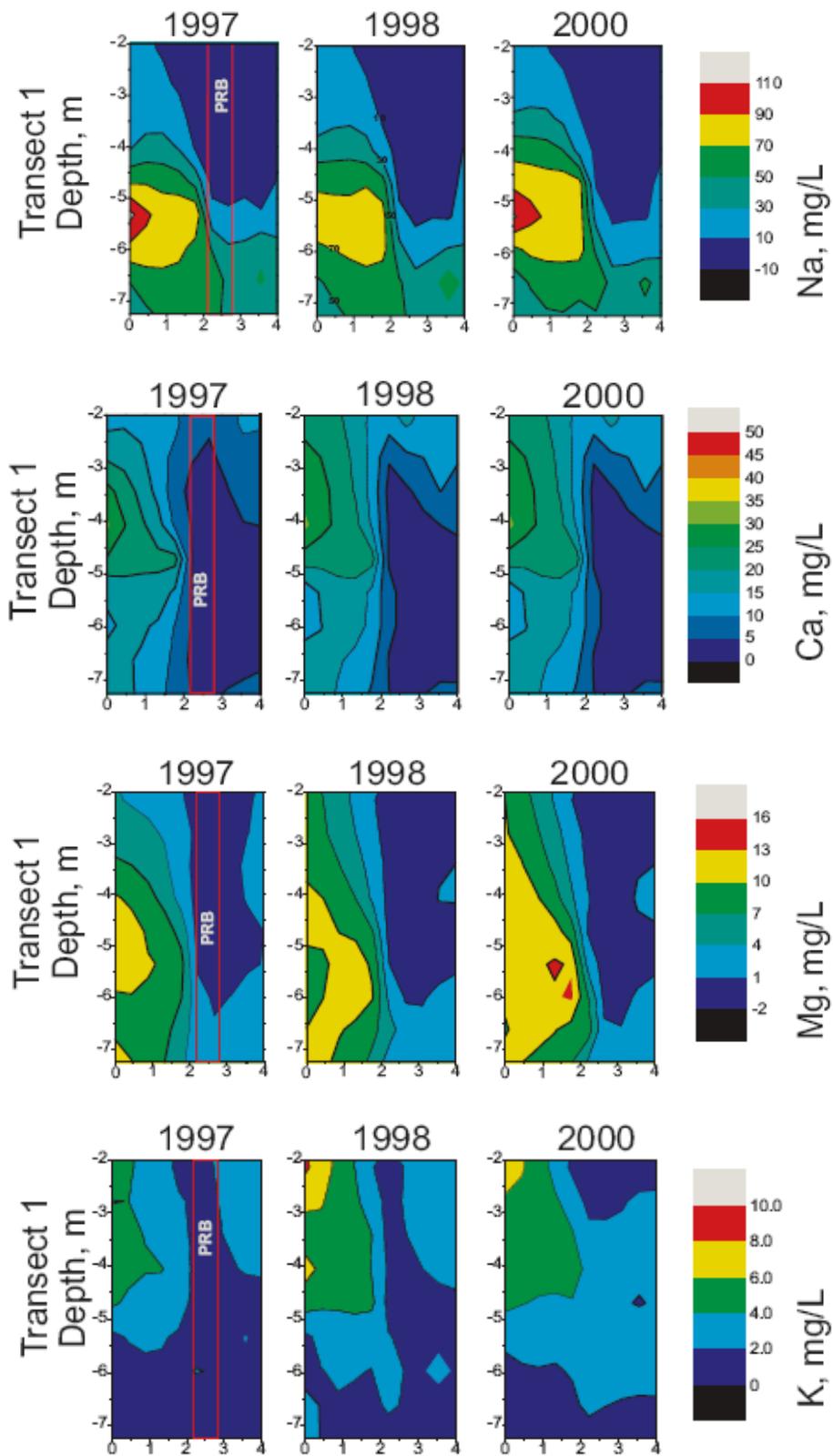


Figure 5 – Concentrations en sodium, calcium, magnésium et potassium dans la partie « transect 1 » de la BPR (Wilkin et al., 2003).

Les anions dominants dans les eaux souterraines sont, par ordre d'importance, les chlorures, les bicarbonates, les sulfates et les nitrates. La BPR fixe les sulfates et les nitrates. La silice est également fixée par la BPR (cf. Figure 6).

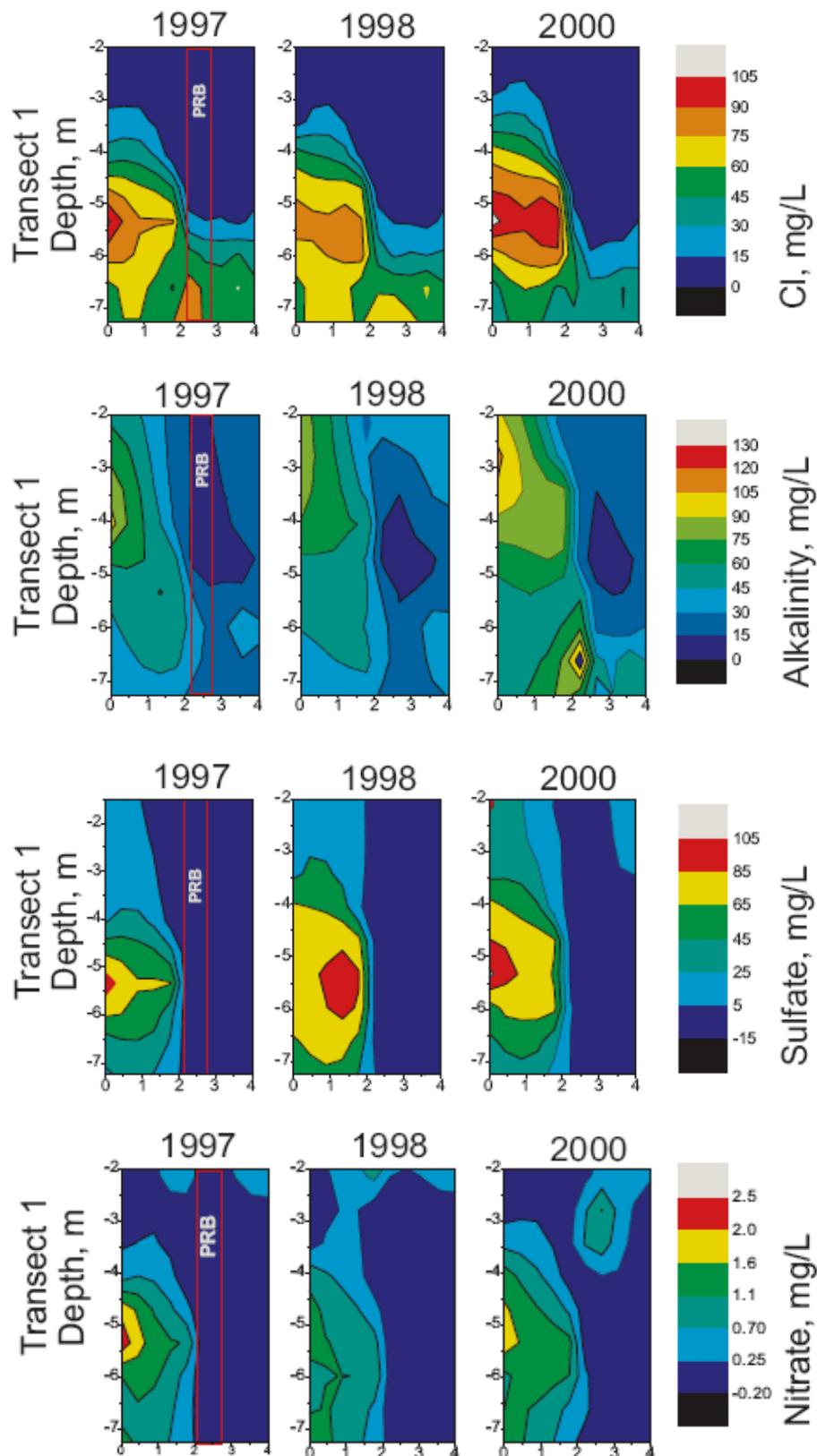


Figure 6 – Concentrations en chlorures, bicarbonates, sulfates et nitrates dans la partie « transect 1 » de la BPR (Wilkin et al., 2003).

Les analyses d'échantillons de BPR montrent que :

- les concentrations en carbone inorganique, mettant en évidence les précipités associés au carbone, sont plus élevées dans la partie amont de la BPR qu'en aval ;
- ces précipités de carbone sont plus concentrés dans la BPR aux profondeurs où la nappe d'eau souterraine est plus chargée en soluté ;
- les précipités sulfurés sont également plus concentrés dans la partie amont de la BPR. 90 % des sulfures sont présents sous forme de sulfures de fer (pyrite et greigite) ;
- La biomasse est dominante en amont de la BPR, à l'interface fer/aquifère, dans la zone où les précipités métalliques sont les plus concentrés. Au centre de la barrière, les conditions élevées de pH et le milieu très réducteur empêchent le développement des bactéries.

L'analyse des performances de la BPR du site d'Elizabeth City indiquent que la BPR est toujours active et efficace après 5 ans de fonctionnement. Les principaux résultats de l'étude montrent que (Wilkin et al., 2003) :

- les concentrations en chrome sont très inférieures au seuil de dépollution en aval de la barrière, durant toute la période de suivi ;
 - le suivi du pH dans la barrière montre un pH basique et globalement constant, mettant en évidence des conditions de stabilité. L'évolution du potentiel redox montre cependant une faible perte de réactivité de la barrière après 5 ans de fonctionnement ;
 - la BPR permet de fixer le carbone inorganique, les sulfates, le calcium, le magnésium, le silicium et l'azote des eaux souterraines. Ces composés sont précipités, adsorbés ou transformés chimiquement par des mécanismes biotiques ou abiotiques ;
 - la caractérisation minéralogique des échantillons de BPR montre que les précipitations ont lieu dans la partie amont de la BPR : calcite/aragonite, carbonate de fer, magnétite, rouille verte de carbonate...
 - après 5 ans d'opération, moins de 10% des pores disponibles ont été comblés par des précipités, dans la partie amont de la barrière ;
 - la caractérisation microscopique montre l'accumulation des précipités autour des granules de fer sur une épaisseur de 20 à 100 µm dans la partie amont de la BPR. Dans la partie aval, l'accumulation est inférieure à 5 µm. La précipitation de certains métaux comme la magnétite, la rouille verte et la mackinawite peut être à l'origine d'une fixation secondaire de la pollution, compensant la perte de réactivité du fer due aux précipitations qui recouvrent sa surface ;
 - la caractérisation microbiologique montre la présence de biomarqueurs révélant la présence de bactéries sulfato-réductrices dans la partie amont de la barrière ;
- après 8 ans de fonctionnement (Wilkin et al, 2005), la BPR reste efficace et abaisse les concentrations en chrome d'une valeur moyenne supérieure à 1 500 µg/L en amont, à moins de 1 µg/L en aval de la BPR.

La fixation du chrome a lieu dans la partie amont de la BPR et dans l'aquifère immédiatement en amont de la BPR. Ces zones sont le siège d'une formation minérale secondaire liée au gradient géochimique qui résulte de la corrosion du fer à valence zéro. La spectroscopie XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) indique que le chrome est principalement sous sa forme d'oxydation trivalente, confirmant le mécanisme de réduction responsable de la fixation du chrome. La spectroscopie associée à la microscopie suggère que le chrome est associé en partie à des grains de sulfure de fer, formés suite à l'activité bactérienne (bactéries sulfato-réductrices). Les résultats de l'étude de Wilkin en 2005 mettent donc en évidence que les produits minéraux secondaires du fer peuvent améliorer la capacité du fer à valence zéro à dépolluer le chrome des eaux souterraines. Les

mécanismes associés sont les réactions redox à l'interface entre l'eau et les minéraux ou bien la libération de fer II en solution via la dissolution minérale et/ou la corrosion de la BPR.

L'étude montre également que, dans le cas d'un milieu hydrogéologique hétérogène (lentilles perméables), une bonne caractérisation préalable du site permet d'obtenir une configuration efficace de la BPR. Dans ce cas de géologie complexe, les BPR de type « Funnel and Gate » peuvent permettre de mieux maîtriser les écoulements et de faciliter le suivi des performances.

Annexe 8

Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement des radionucléides (uranium...)

Tests en colonne de bio-immobilisation de l'uranium et du technétium

L'étude a été menée sur le site de Oak Ridge, une ancienne zone de stockage de déchets nucléaires transformée, par le *U.S. Department of Energy's* (DOE's), en centre de recherche sur la dépollution des eaux souterraines et des sédiments.

Les travaux de Michalsen en 2007 se sont intéressés à la bio-immobilisation de l'uranium VI (U (VI)) et du technétium Tc(VII) présents dans les eaux souterraines d'anciens sites d'armement nucléaires aux USA. La réduction de l'uranium et du technétium forme des oxydes moins solubles et moins mobiles. Ainsi, un moyen de dépolluer les eaux souterraines en UVI et TcVII consiste à stimuler la population microbienne de manière à permettre la réduction et la précipitation des deux éléments. Ce mécanisme est appelé bio-immobilisation.

Ces précipitations « bio-réductives » sont étudiées via deux colonnes de sédiments non pollués dans lesquels va être appliqué un flux d'eau pollué en UVI et TcVII pendant une durée de 20 mois. Les sédiments des colonnes sont constitués de 11% de saprolite et de 89 % de calcaires concassés et tamisés à moins de 0,6 cm.

FRC Background sediment			Maynardsville Limestone	FRC Background sediment	
Mineral	Formula	% Weight	pH	8.9	5.2
Muscovite	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	51.7	P (ppm)	<0.1	1.7
Clinochlore	$(Mg_{0.525}Fe_{0.475})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	33.7	K (ppm)	37.0	92.0
Plagioclase	$(Na_{0.24}Ca_{0.76})(Si_{0.56}Al_{0.44})O_8$	4.9	Ca (ppm)	3660.0	880.0
Quartz	SiO_2	9.7	Mg (ppm)	315.9	145.8
Maynardsville Limestone			Na (ppm)	16.1	16.1
Mineral	Formula	% Weight	B (ppm)	0.0	0.1
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	40.8	Cu (ppm)	1.2	0.8
Calcite	$CaCO_3$	15.5	Mn (ppm)	0.4	8.4
Clinochlore	$(Mg_{0.95}Fe_{0.05})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	34.2	Fe (ppm)	3.0	8.0
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	7.6	Zn (ppm)	0.7	1.2
Quartz	SiO_2	1.9	NH4-N (ppm)	0.4	1.2
			NO3-N (ppm)	1.8	9.3
			SO4-s (ppm)	92.4	131.1
			CEC (meq/100g)	3.7	12.9
			Sol. Salts (mS/cm)	1.1	0.3
			% OM, loss on ignition	2.7	4.0
			DCB extractable Fe (ppm)	304	6820
			0.5 HCl extractable Fe (ppm)	430	19

Tableau 1 – Composition des sédiments de la colonne (Michalsen, 2007)

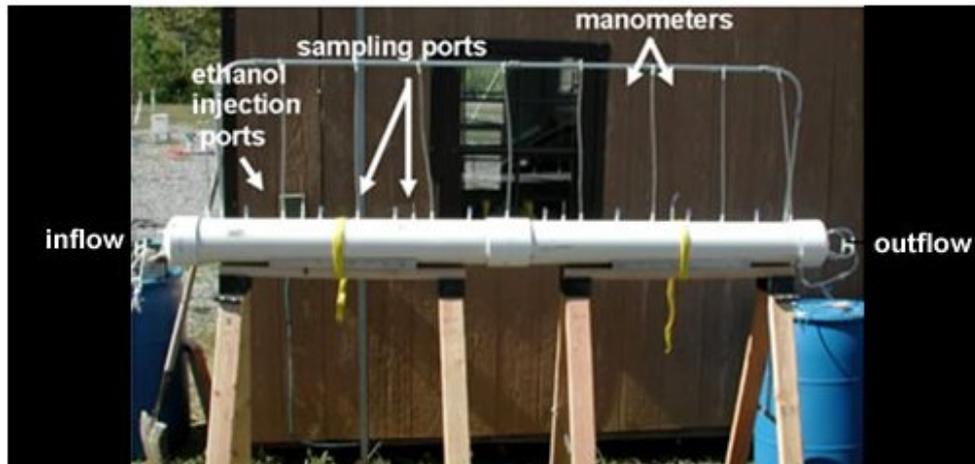


Figure 1 – Photographie du test en colonne du site de Oak Ridge (Michalsen., 2007).

Les colonnes, en plus des points d'entrée et de sortie, sont équipées de huit points d'échantillonnage et manomètres (figure 1).

Dans une des deux colonnes, de l'éthanol est ajouté pour stimuler l'activité microbienne anaérobie et favoriser les précipitations des deux éléments (colonne stimulée). La seconde colonne ne reçoit pas d'éthanol (colonne de contrôle).

Dans la colonne d'étude, l'éthanol est injecté par des seringues automatiques via l'entrée de la colonne et quatre autres points le long de la colonne (injection de 0,6 mL d'éthanol pur (190 proof ethyl alcohol) par points). L'ajout d'éthanol stimule la dénitrification, la réduction des métaux et des sulfates et la réduction de l'U(VI) en U(IV).

Les eaux sont pompées directement de la nappe d'eau souterraine polluée du site d'Oak Ridge (USA). Les caractéristiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 2. Le débit de pompage dans les colonnes permet de simuler la vitesse des eaux souterraines dans le sous-sol (0,5 à 2 m par jour). Les vitesses moyennes des eaux imposées aux deux colonnes sont de 0,61 m/jour pour la colonne d'étude et 1,4 m/jour pour la colonne de contrôle. Ainsi, les temps de séjour dans la colonne stimulée et dans la colonne de contrôle sont respectivement de 105 heures et 55 heures.

Oxygène dissous	pH	Nitrates	Sulfates	U	Tc
6 mg/L	6,4	1 mM	1 mM	4 µM	520 pM

Tableau 2 – Caractéristique des eaux souterraines du Centre de Recherche In situ de Oak Ridge

Des échantillons de sédiments et d'eaux sont prélevés régulièrement dans les colonnes.

L'analyse des échantillons montre que les concentrations en nitrates, sulfates, uranium et technétium diminuent dans les deux colonnes au cours des deux premières semaines. Après deux semaines, les concentrations en uranium et nitrates ne sont pas détectables dans la colonne d'étude. Dans la colonne de contrôle, après deux semaines, les concentrations en uranium et sulfates augmentent pour devenir constantes dans l'ensemble de la colonne, tandis que les concentrations en nitrates et technétium ont continué à diminuer. Cette diminution est cependant plus faible que dans la colonne stimulée (cf. figure 2).

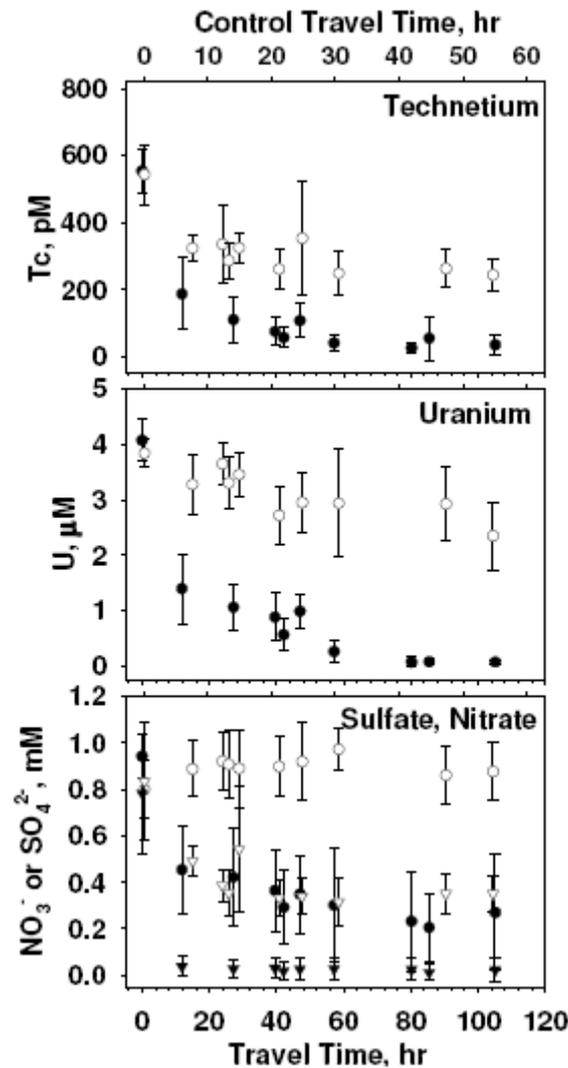


Figure 2 – Profil des concentrations dans les colonnes (symbole plein : colonne stimulée ; symbole vide : colonne de contrôle) (Michalsen et al., 2007)

La faible diminution de la concentration en uranium et technétium dans la colonne de contrôle est due à une activité microbienne moins intense et donc une immobilisation de l'U (VI) et du Tc (VII) inférieure. L'activité microbienne dans la colonne de contrôle a en effet été limitée par la pauvreté du milieu en composés organiques. Au contraire, la colonne stimulée par de l'éthanol, a permis à l'activité microbienne d'immobiliser plus d'uranium et de technétium.

L'analyse des sédiments (extraction séquentielle et spectre XANES) montre que la capture de l'uranium et du technétium est effective dans les deux colonnes (stimulée et de contrôle), mais dans des proportions plus faibles pour la colonne de contrôle.

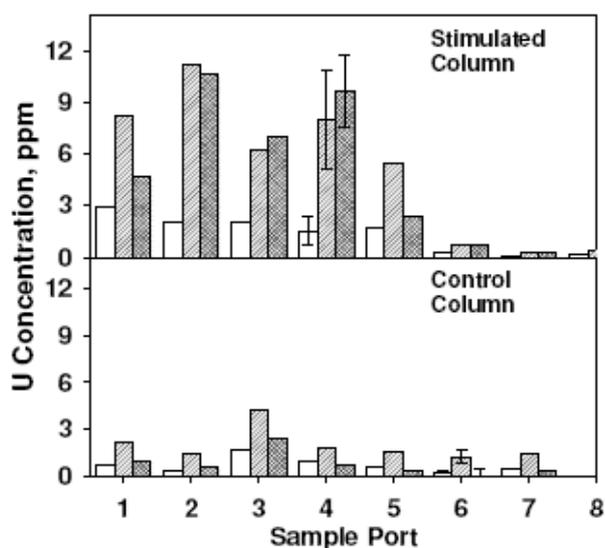


Figure 3 – Masse d'uranium, extraite par différentes méthodes, par unité de masse sèche de sédiment (Première barre : extraction par rinçage à l'eau déminéralisée, deuxième barre : extraction par rinçage d'une solution à 1M de HCO_3^- , dernière barre : extraction par trempage dans une solution de HNO_3 concentrée pendant 24h) (Michalsen, 2007)

	Stimulated Column	Control Column
U_{TOT}, mg	1786	218
Tc_{TOT}, mg	0.11	0.06
Total volume of groundwater, L	1925	3313
U removal efficiency, mg/L	0.93	0.07
Tc removal efficiency, mg/L	5.7E-05	1.8E-05

Tableau 3 – Bilan massique de l'Uranium et du Technétium capturés par les colonnes (Michalsen, 2007)

- Les sédiments de la colonne d'étude contiennent plus d'uranium, dont une proportion plus importante d'uranium extractible par l'acide nitrique, que les sédiments de la colonne de contrôle. L'uranium extrait par l'acide correspond à l'U (IV) et les deux autres extractions (rinçage à l'eau déminéralisée et rinçage par une solution de HCO_3^-) correspondent à l'U (VI).
- Le spectre XANES indique que de l'U (IV) est retrouvé dans les deux colonnes. Une plus grande proportion est cependant retrouvée dans la colonne stimulée.

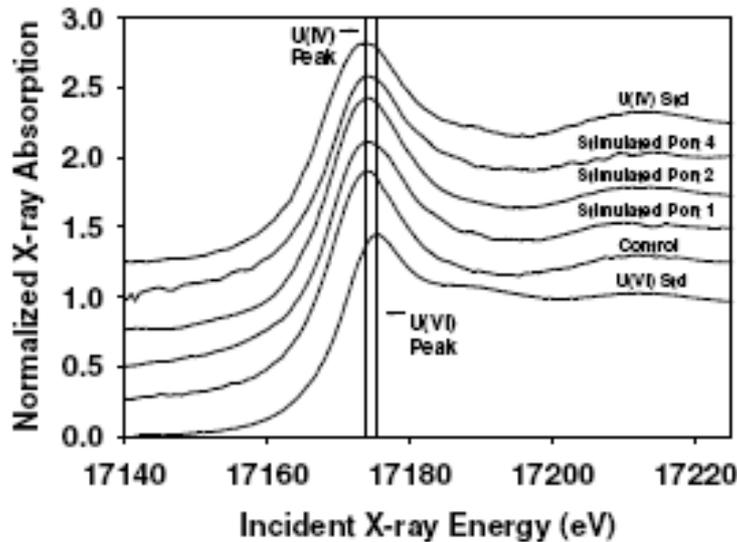


Figure 4 – Spectre XANES pour l'Uranium (Michalsen et al., 2007)

- Les concentrations en Tc étant faibles dans les sédiments, les analyses de détermination de sa spéciation non pas été réalisées.
- Les différences entre les concentrations des eaux en entrée et en sortie (tableau 4) mettent en évidence que la bio-immobilisation est efficace pour dépolluer les eaux souterraines en U et Tc (cf. Tableau 4).

Polluant	Nitrates	Sulfates	U	Tc
Eaux en entrée des deux colonnes	1 mM	1 mM	4 µM	520 pM
Eaux en sortie de la colonne stimulée	0 mM	0.2 mM	0 µM	20 pM
Eaux en sortie de la colonne de contrôle	0.4 mM	0.9 mM	3 µM	275 pM

Tableau 4 – Bilan des concentrations en entrée et sortie

Cependant, les tests réalisés montrent que l'efficacité à long terme de la bio-immobilisation peut être limitée par la réduction de la conductivité hydraulique de la barrière ou par la diminution de la biodisponibilité du fer III (Michalsen, 2007).

La perméabilité du sédiment diminue dans la colonne à éthanol passant de $1,6 \cdot 10^{-4}$ m/s à $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/s. Cette diminution est liée aux phénomènes de précipitation des métaux réduits et à l'accroissement de la biomasse (Michalsen, 2007).

Le spectre Mossbauer (figure 5) indique que les sédiments stimulés par éthanol contiennent une quantité importante de Fe(II) et une faible quantité de Fe(III) en comparaison des sédiments de la colonne de contrôle. Cela indique que l'addition d'éthanol stimule l'activité microbienne de réduction du Fe(III). En outre, l'analyse des spectres par Mossbauer confirme la présence de FeS dans les sédiments stimulés.

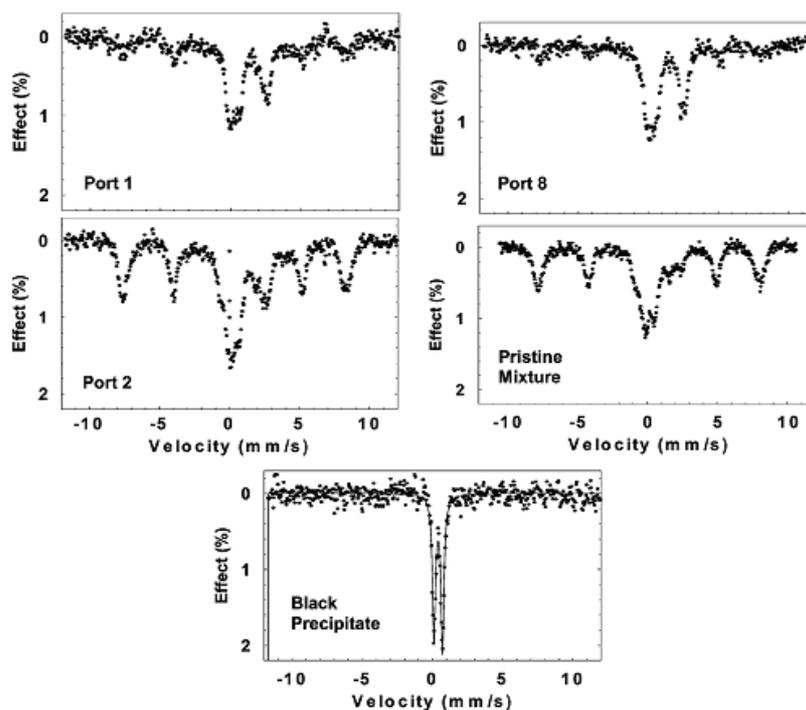


Figure 5 – Spectre Mössbauer (Michalsen, 2007).

Les résultats des tests en colonne ont permis la réalisation d'une « bio-barrière aérienne » avec les sédiments du site. Ces sédiments sont placés dans des chambres situées au dessus du sol. De l'eau souterraine contaminée est injectée à travers la chambre afin de simuler un flux d'eau à travers un transect de la bio-barrière. Un suivi continu des eaux et des sédiments est réalisé (Michalsen, 2007).

Les eaux souterraines sont acides (pH=4,7) et riches en nitrates. L'ajout d'éthanol stimule l'activité bactérienne et permet l'augmentation du pH à 6,9, la réduction des nitrates et diminue de 94 % la concentration d'uranium total (Michalsen, 2009).

Le centre de recherche de Oak Ridge réalise actuellement de nombreuses études pour déterminer quelles sont les populations bactériennes qui interviennent dans l'immobilisation de l'uranium dans les eaux souterraines, et quelles sont les types de bactérie impliqués durant le processus de dépollution.

Les résultats montrent que les populations bactériennes impliquées dépendent des conditions géochimiques des eaux souterraines et notamment des concentrations en nitrates, uranium, sulfures, sulfates et éthanol (Hwang C. et al, 2008).

Essai expérimental, performance des résines synthétiques

L'étude de Phillips et al. (2008) porte sur l'utilisation de résines comme matériau réactif dans les BPR. Dans ce cadre, des tests ont été réalisés sur le site d'Oak Ridge, USA, une ancienne zone de stockage de déchets nucléaires transformée, par le *U.S. Department of Energy's* (DOE's), en centre de recherche sur la dépollution des eaux souterraines et des sédiments.

Les recherches de Phillips et al. (2008) ont permis d'évaluer les performances de la résine Dowex 21K, une résine de type anionique présentant un groupe fonctionnel triméthylamine. L'étude a été réalisée sur une colonne, avec une eau souterraine du site d'Oak Ridge caractérisée par un pH d'environ 6,5 et une faible concentration en nitrates (puits GW-835, cf. tableau 1).

D'autres tests ont été réalisés à partir de *batch tests* afin d'évaluer la capacité d'adsorption et la sélectivité de différentes résines.

Test sur colonne :

En se basant sur des tests déjà réalisés (LMES, 1997), le dimensionnement de la colonne de terrain contenant la résine Dowex 21K a pu être réalisé pour une eau souterraine contaminée provenant du puits GW-835 (Tableau 1). Le puits GW-835 est situé dans la zone 2 du site (Figure 1) en amont d'une BPR pilote à base de fer de valence zéro.

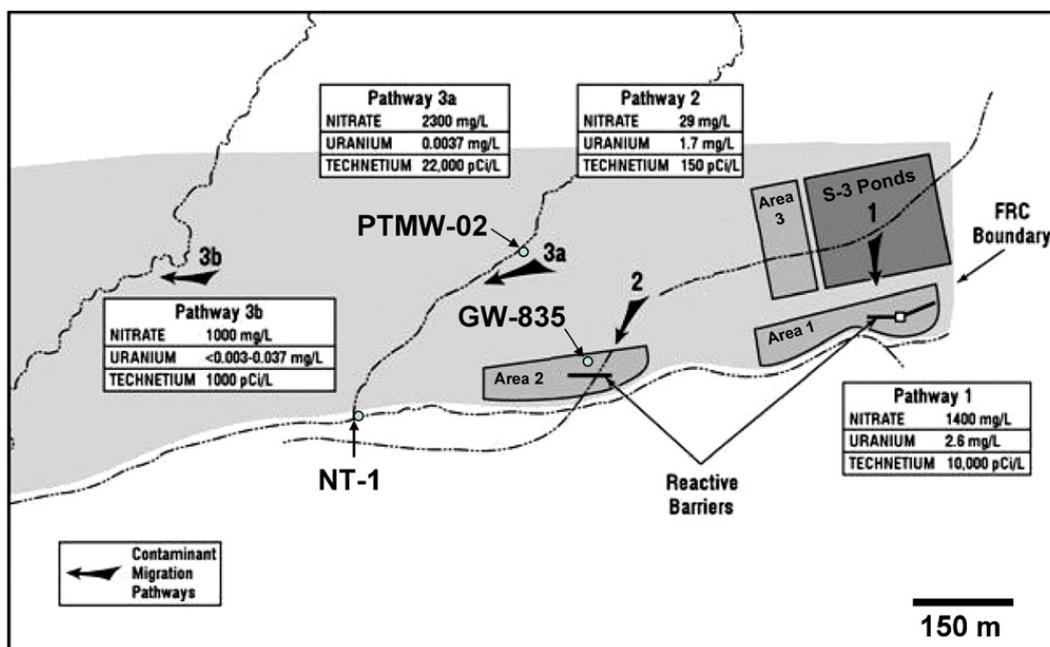


Figure 1 – Localisation des puits et de la colonne sur le site de Oak Ridge (Phillips et al., 2008).

Groundwater	U	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
<i>Low-nitrate-containing water</i>						
GW-835	~1.2	18	–	–	50	6.5
Synthetic (low-nitrate-containing conditions)	20	500	600	–	–	8
<i>High-nitrate-containing water</i>						
PTMW-02	~5	11.640	667	685	–	5
PTMW-02 (spiked with 20mgL ⁻¹ U)	~25	11.640	667	685	–	5

Values in mgL⁻¹

Tableau 1 – Composition des eaux utilisée pour les tests (Phillips et al., 2008).

L'installation (Figure 2) comporte des manomètres en entrée et en sortie de colonne. Un débitmètre est mis en entrée pour permettre d'imposer un flux d'eau constant à la colonne. La colonne est composée de deux segments (1A et 1B, Figure 2) de 3,8 cm de diamètre et 38 cm de longueur, ce qui a permis d'échantillonner au milieu de la colonne, entre les deux segments.

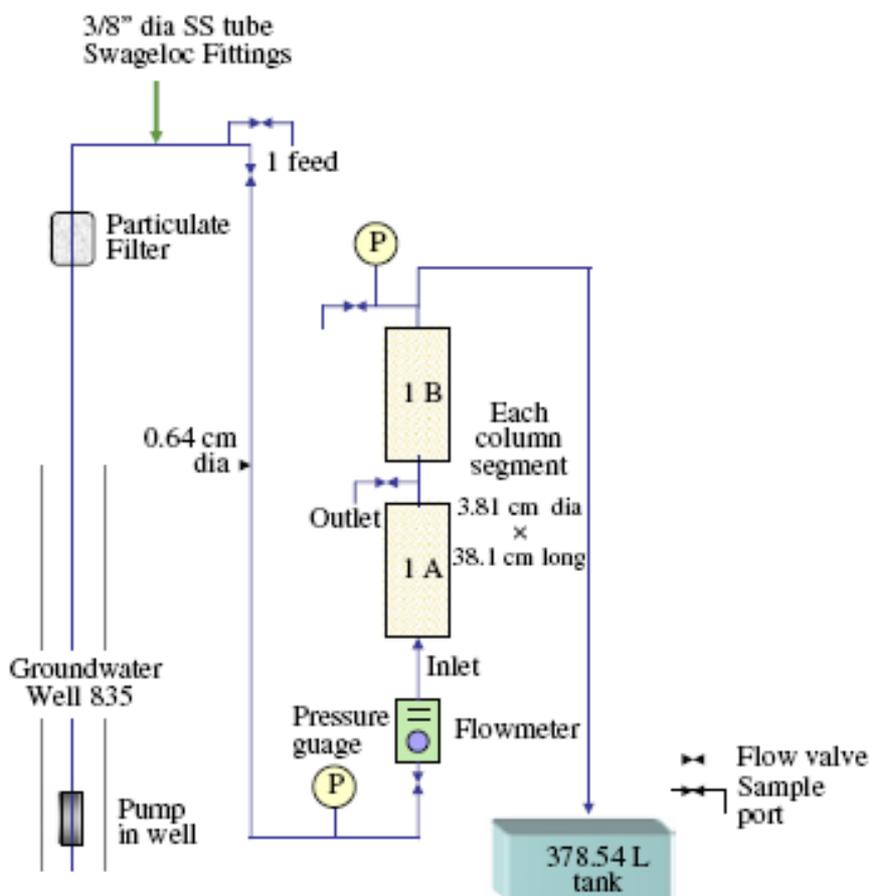


Figure 2 – Schéma de la colonne utilisée (Phillips et al., 2008).

350 g de résine Dowex 21K ont été introduits dans chacune des colonnes.

La durée du test a été fixée à 15 semaines, avec un débit moyen de 150 mL/min et une conductivité hydraulique de 0,22 cm/s. Le volume d'eau traité a été mesuré à la sortie par la mesure du niveau dans un réservoir ouvert.

Les résultats des échantillons du premier mois montrent que la première section de la colonne (1A) suffit à décontaminer l'eau du site. De plus, la valeur de la capacité d'adsorption de la résine lors du test a dépassé celle de l'étude LMES (1997) qui était de 18mg d'U/g. Devant ces performances, il a été décidé d'enlever la section 1B. Ce choix permet d'éviter des interférences liées à un possible reflux d'eau lors de l'échantillonnage.

Des échantillons d'eau ont été prélevés périodiquement en entrée et en sortie de la colonne afin de suivre les concentrations en uranium, nitrates, MDT (Matière Dissoute Totale) et MES (Matière En Suspension). Ce suivi a montré qu'à partir du premier mois de fonctionnement, la résine Dowex 21K influençait peu les concentrations en nitrates, MDT et MES (Phillips et al., 2008).

La Figure 3 présente l'évolution des concentrations en uranium en entrée et sortie de colonne ainsi que de la masse cumulée de polluant retenue. Cette figure montre que l'efficacité de la dépollution est constante dans le temps (évolution linéaire de la masse de polluant fixée dans le temps). Ces résultats sont en accord avec les observations antérieures réalisées par Gu et al. (2005) qui indiquaient une haute capacité d'adsorption.

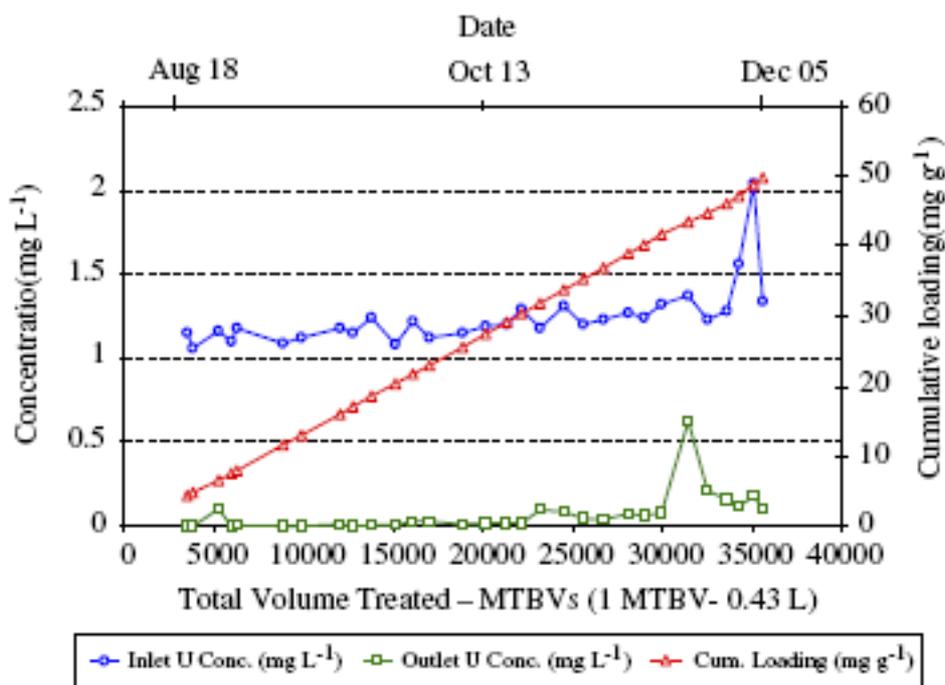


Figure 3 – Masse cumulée de polluant retenue dans la résine et concentration en entrée et sortie de la colonne (Phillips et al., 2008).

En raison de la performance constatée de la résine Dowex 21K, le test a pu être prolongé de 3,5 semaines. Il a finalement été arrêté avant saturation complète de la résine, à 49,8 mg d'U/g de résine (Phillips et al., 2008).

Les performances de la résine peuvent être expliquées par le fait que l'uranyle (UO_2^{2+}) et le carbonate (CO_3^{2-}) contenus dans l'eau ont formé des complexes anioniques, comme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Gu et al., 2004). La résine étudiée étant une résine échangeuse d'anions, elle a permis de décontaminer efficacement l'eau souterraine.

Batch tests:

Des batch tests ont été réalisés sur différentes résines (Tableau 2). Leur objectif est d'évaluer la capacité d'adsorption de chacune en présence d'eaux présentant des concentrations en nitrates et des pH variés (Tableau 1).

Resin	Type	Functional group	Mesh size	TEC ^a	Estimated cost
Eichrom Diphonix	Cation-chelating resin	Diphosphonic acid	30–80	NA	\$3000 ft ³
Bio-Rad Chelex 100	Weakly acidic cation-chelating resin	Paired iminodiacetate ions	50–100	0.6 ^b	\$265 ft ³
Purolite A-520E	Styrenic strong-base anion-exchange resin	Triethylamine	40–60	2.80 ^c	\$200 ft ³
Purolite D3696	Bifunctional anion-exchange resin	Trihexyl/triethylamine	40–60	2.40 ^c	N/A
Dowex™ 1-X8	Styrenic strong-base anion-exchange resin	Trimethylamine	20–50	3.2 ^c	\$180 ft ³
Dowex™ 21K	Styrenic strong-base anion-exchange resin	Trimethylamine	16–30	1.2 ^b	\$180 ft ³

N/A = not available.
^a Total exchange capacity (TEC) in meq g⁻¹.
^b TEC in meq g⁻¹ in wet resin.
^c TEC in meq g⁻¹ in dry resin.

Tableau 2 – Caractéristiques des résines utilisées pour les tests (Phillips et al., 2008)

Dans un premier temps, un test de la capacité d'adsorption des différentes résines a été réalisé avec une masse sèche de 0,1 g de résine dans 15 mL d'eau souterraine. Le mélange a été placé sur une table d'agitation « end-over-end-shaker » durant 1 semaine. Des prélèvements de 1 mL ont été réalisés périodiquement (1, 8, 24 et 168 h).

Les tests montrent que les résines cationiques « Diphonix » et « Chelex-100 » ont une meilleure capacité d'adsorption de l'uranium en milieu acide (Figure 4 a et b) que les autres résines testées. En effet, la forme majoritaire de l'uranium à pH=5 est cationique (UO_2^{2+}) ; elle est donc plus facilement adsorbée par des résines cationiques. L'efficacité de ces résines est de l'ordre de 80% au bout de 1h et 90% au bout de 8h (Figure 4 c). En milieu acide, les résines cationiques semblent donc avoir un meilleur potentiel d'élimination de l'uranium que les résines anioniques.

Dans une eau basique (pH=8) présentant une faible concentration en nitrates, le Kd (conductivité hydraulique) des résines « Diphonix » et « Chelex-100 » reste du même ordre de grandeur que pour une eau acide (pH=5) présentant une concentration en nitrates élevée (Figure 4 d). En revanche, les autres résines (anioniques) montrent une capacité d'élimination de l'uranium plus importante lorsque le pH augmente et que la stabilité des complexes anioniques $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ augmente. Parmi les résines anioniques, la plus intéressante est la résine « Dowex 1-X8 ». Il s'agit de la résine ayant le Kd le plus élevé à pH 5 et pH 8.

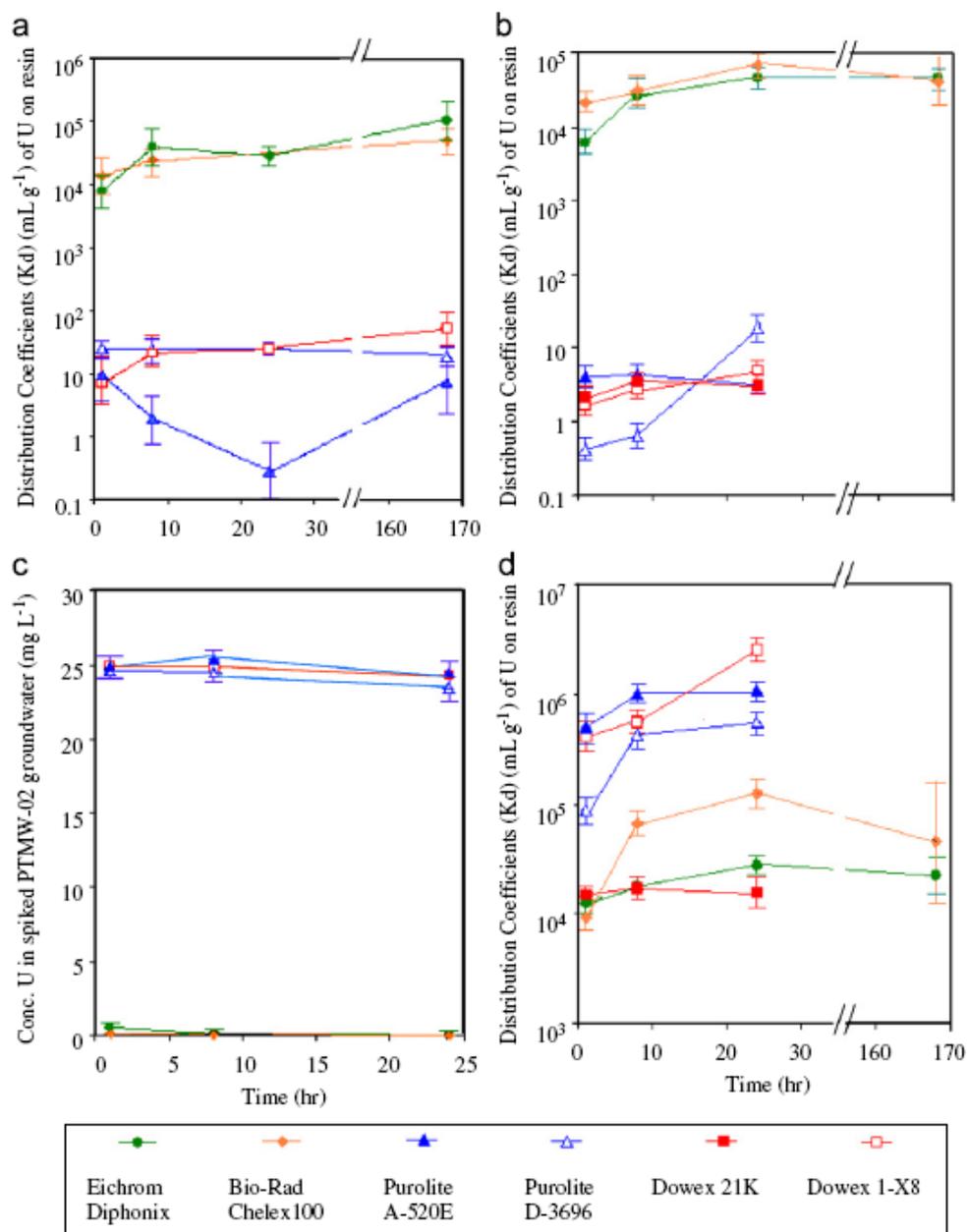


Figure 4 – (a) capacité d'adsorption des résines avec une eau souterraine provenant du puits PTMW-02; (b) capacité d'adsorption des résines avec une eau souterraine provenant du puits PTMW-02 (spiked with 20 mg/L U) ; (c) concentration en U dans les échantillons d'eau souterraine provenant du puits PTMW-02 (spiked with 20 mg/L U) ; (d) capacité d'adsorption des résines avec une eau souterraine synthétique (low-nitrate-containing conditions) (Phillips et al., 2008).

Sur les résines « Diphonix », « Chelex-100 » et « Dowex 1-X8 » ayant les plus grandes capacités d'adsorption, des études cinétiques ont été réalisées avec 0,1g de résine sèche et 100mL d'eau souterraine du puits PTWM-02. Des échantillons de 1 mL ont été prélevés au bout de 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h, 24 h et 1 semaine d'agitation.

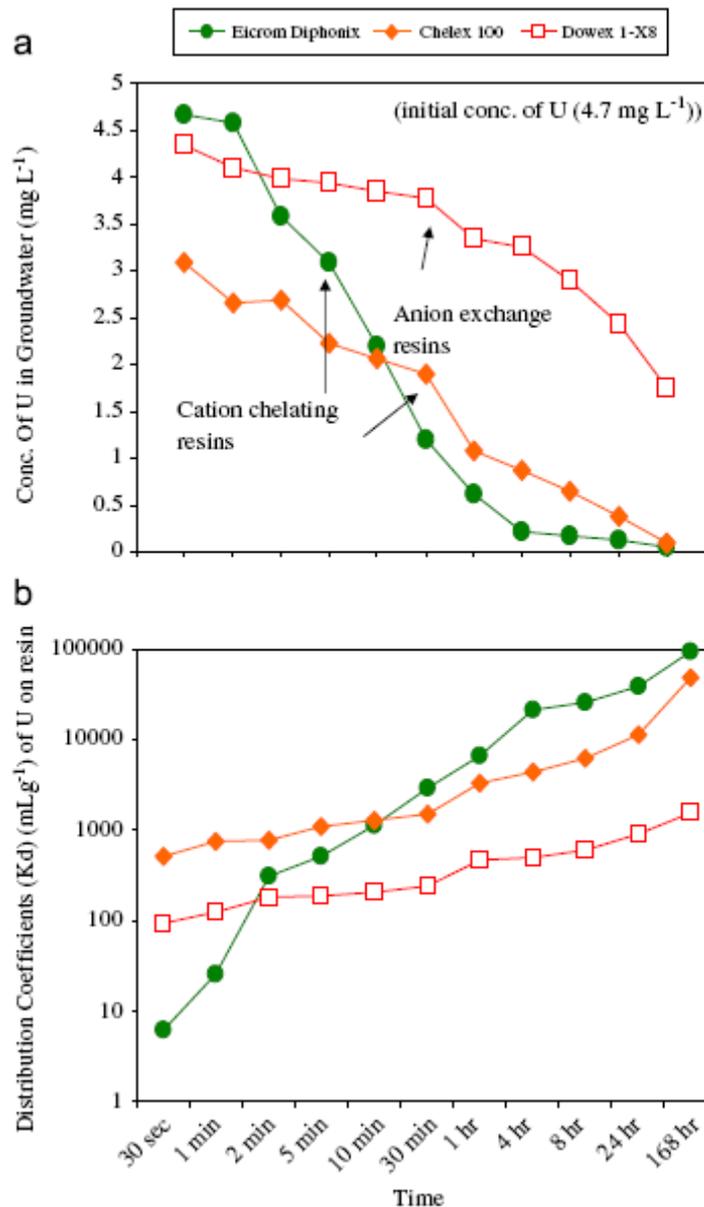


Figure 5 – (a) concentration en U dans les échantillons d'eau ; (b) capacité d'adsorption des résines (Phillips et al., 2008).

L'étude montre que la résine « Chelex-100 » a une capacité d'adsorption supérieure à la résine « Diphonix » sur le début de l'expérience. Après 10 minutes, l'effet s'inverse : la capacité d'adsorption de la résine « Diphonix » dépasse celle de la résine « Chelex-100 » (Figure 5). Ainsi, l'efficacité relative des résines dépend du temps de séjour de l'eau dans la résine. Lors du choix du matériau réactif d'une BPR, le temps de séjour estimé peut orienter le choix de la résine retenue.

Les résines synthétiques cationiques semblent posséder un meilleur potentiel que les résines anioniques pour décontaminer les eaux présentant un pH acide (pH=5) et une concentration en nitrates élevée. En effet, ces résines interfèrent moins avec des anions et cations de fond présents sur le site contaminé (Phillips et al., 2008).

Au vu des tests réalisés, l'utilisation de résines semble être une solution à certains problèmes. Elles sont généralement plus sélectives et efficaces pour éliminer l'uranium que d'autres matériaux réactifs et ne produisent pas de sous-produits comme le fer ferreux (observé avec le fer à valence zéro).

Actuellement, les résines synthétiques ne sont pas des matériaux réactifs répandus dans les BPR car elles restent encore relativement chères, contrairement à d'autres matériaux réactifs (Fer (0), zéolites). Elles ont cependant de fortes capacités d'adsorption, une réactivité rapide (Barton et al., 2004) et une grande sélectivité (Gu et al., 2004, 2005). De plus, l'utilisation de résines peut permettre de faire des réalisations de plus petites tailles (largeur de la barrière plus faible). Ainsi la résine « Dowex 21K » est trois fois plus dense que la tourbe (Ward's peat) et nécessite un temps de séjour plus faible pour un même taux d'élimination de l'uranium (3 min et 70 min respectivement) (Phillips et al., 2008).

***Traitement via le fer à valence zéro et copeaux de fer –
Mine d'uranium de Mecsek Ore – Pécs, Hongrie : succès de
la dépollution***

L'ancien site minier de Mecsek Ore, d'une superficie de 163 hectares, est localisé à proximité de Pécs dans le sud de la Hongrie. Il a été exploité à partir de 1958 et fermé en 1997. Un total de 20,3 millions de tonnes de stériles miniers est stocké dans deux bassins de stockage. Des déchets miniers sont également stockés sur trois zones. Sous les déchets de la zone I (environ 1,3 millions de tonnes), la concentration en uranium dans les eaux souterraines est de 10 mg/L et diminue à 37-65 µg/L à quelques centaines de mètres en aval. Au niveau de cette zone, seule une faible proportion des lixiviats est collectée, la majeure partie s'infiltrant vers les eaux souterraines. Sous les déchets de la zone II (4,4 millions de tonnes), les lixiviats présentent une concentration de 20 à 30 mg/L en uranium, mais sont collectés et traités. Le troisième stockage de déchets (12,3 millions de tonnes) est placé sur la mine. L'eau est pompée et traitée sous la zone minière pour prévenir la contamination des eaux souterraines. Ce pompage entraîne un cône de dépression (Bronstein, 2005).

Site	Mine d'uranium de Mecsek Ore
Ville, pays	Pécs, Hongrie
Date de mise en place	Août 2002
Type de tranchée	Continue, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	6,8 m
Largeur	2,5 m
Profondeur	3,8 m
Polluant	Uranium à une concentration de 100 à 1000 µg/L

Tableau 1 – Description du site pilote de Pécs de traitement de l'uranium par du fer à valence zéro.

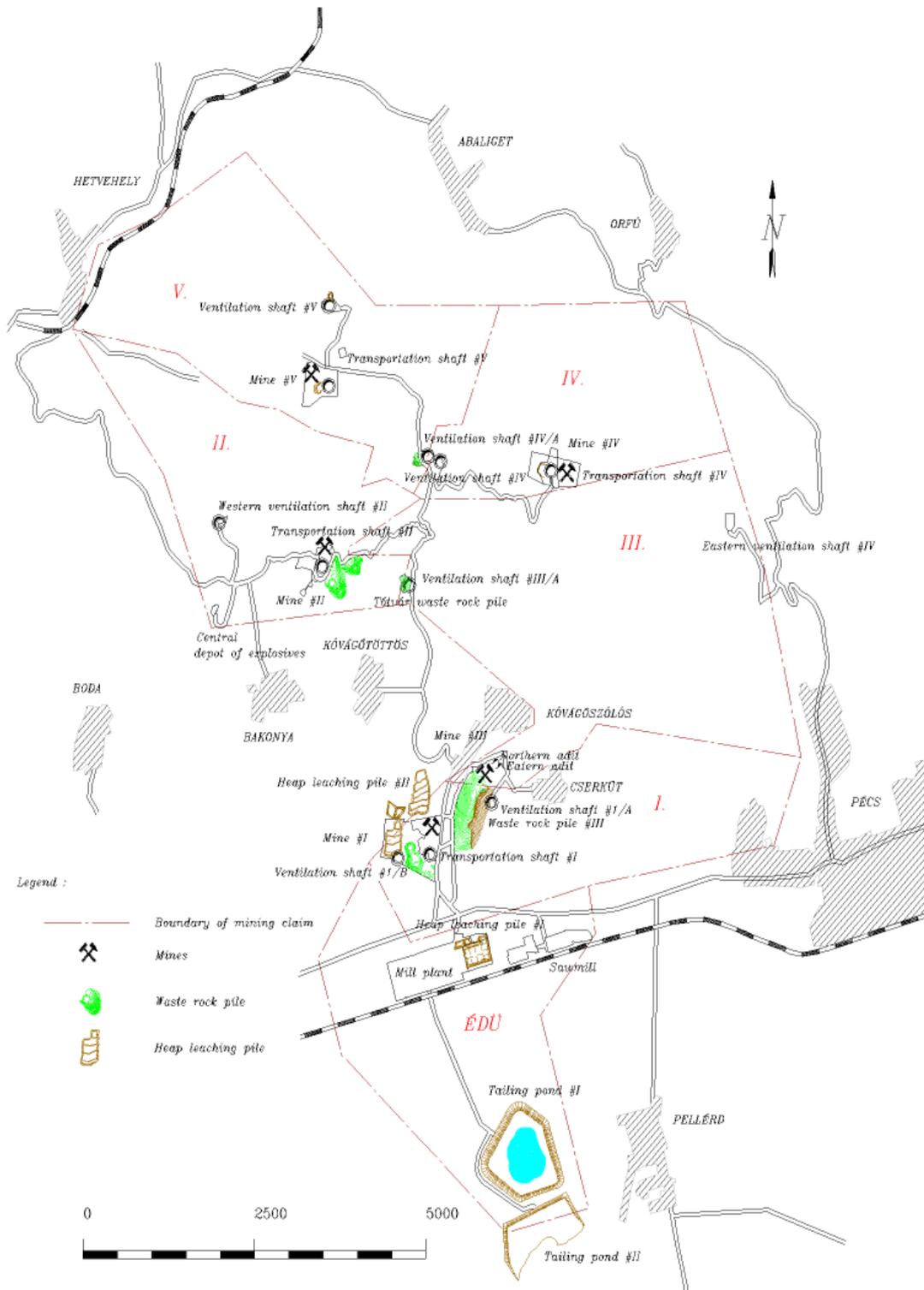


Figure 1 – Vue d'ensemble du site avec les emplacements des zones et bassin de stockage des déchets (PEREBAR, 2005)

Tests en laboratoire

Préalablement à la mise en place de la BPR de fer à valence zéro, des tests en laboratoire sont réalisés sur plusieurs réactifs de manière à retenir le milieu réactif le plus efficace (Simon F.G. et al., 2002).

Les tests en laboratoire sont réalisés sur une eau artificielle présentant les caractéristiques chimiques équivalentes aux eaux souterraines du site d'implantation du pilote.

Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	TDS	pH	U	Cond.	Ra ²²⁶
mg/l								g/l		µg/l	mS/cm	10 ⁻⁴ Bq/ml
64	16	133	39	47	234	11	443	0.84	7	197	1100	1

TDS: total dissolved solids; Cond.: electric conductivity

Tableau 2 – Composition de l'eau artificielle (Simon F.G. et al., 2002).

Des *batch tests* sont réalisés de manière à sélectionner le matériau réactif le plus adapté à la pollution et aux caractéristiques des eaux souterraines. Les matériaux réactifs suivants sont testés pour déterminer leur taux de fixation de l'uranium :

- charbon actif ;
- clinoptilolithe (zéolite naturelle) ;
- fer à valence zéro ;
- hydroxyapatite.

Les résultats montrent que le charbon actif et la zéolite naturelle n'ont pas d'effet sur les concentrations en uranium. Les tests en colonnes sont donc réalisés sur le fer à valence zéro et l'hydroxyapatite qui semblent plus prometteurs. Les premiers résultats montrent que, sous conditions de flux accéléré et oxydé, le colmatage entraîne une perte importante de perméabilité.

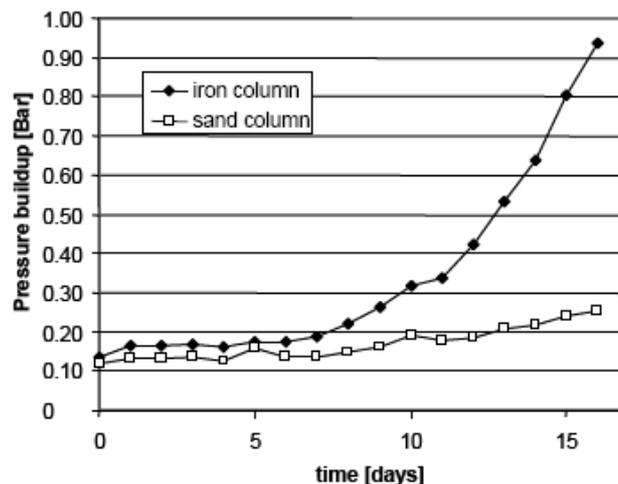


Figure 2 – Résultat du test pour le fer à valence zéro (Simon F.G. et al., 2002).

Le fer seul ne peut donc pas être utilisé comme milieu réactif car il se colmate rapidement. Des tests sont donc réalisés sur des mélanges de fer/sable (50/50 et 30/70). Les résultats obtenus sont meilleurs, ces milieux permettent en effet le maintien de la perméabilité.

De manière à suivre et à visualiser le front de migration de l'uranium dans la colonne, un traceur radioactif est utilisé. Il s'agit de l'uranium 237, isotope artificiel à demi-vie de 6,75 jours. La concentration en uranium retenue dans la colonne et restant dans l'effluent est mesurée via la radiation émise par le traceur, sans perturber les milieux (cf. Figure 3).

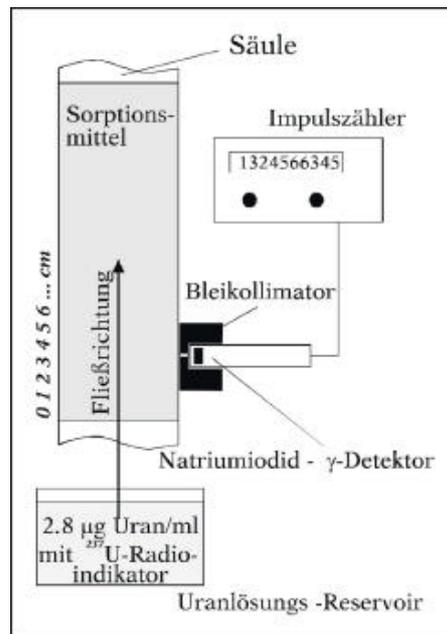


Figure 3 – Schéma de l'installation pour mesurer la radiation dans la colonne test (Simon F.G. et al., 2002).

Une solution de 2,8 mg/L d'U contenant le traceur U 237 traverse une colonne garnie de fer et sable dans les proportions 20/80. La figure 4 présente la position du front de polluant dans la colonne est tracée en fonction de la durée.

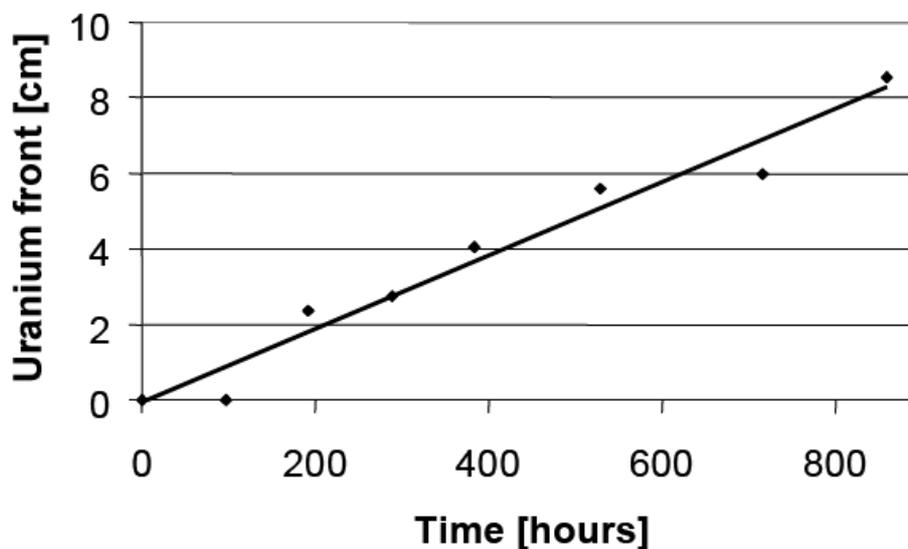


Figure 4 – Déplacement du front de polluant dans la colonne (Simon F.G. et al., 2002).

Cette méthode de traçage pourra également être utilisée pour étudier les phénomènes de précipitation et d'adsorption sans modifier les conditions de flux (Simon F.G. et al., 2002).

Construction du pilote

Dans la vallée en aval de la zone minière, la concentration en uranium était de 800 µg/L en 2000 avec une tendance à l'augmentation. Les terrains sont constitués de couches de sables perméables, d'une perméabilité de 10^{-4} à 10^{-6} m/s, intercalées entre des couches d'argile. Le pilote de la BPR, d'une longueur de 6,8 m, d'une épaisseur de 2,5 m et d'une profondeur de 3,8 m, est installé perpendiculairement à l'axe de la vallée. La BPR est constituée de deux zones : la zone I, de 50 cm d'épaisseur est constituée de 12 % (en volume) de fer à valence zéro granulaire. La zone II, de 1 m d'épaisseur, est constituée de 41 % (en volume) de fer à valence zéro de granulométrie fine. Des couches de sable de 50 cm sont placées en amont et en aval de la BPR de manière à améliorer les écoulements. La BPR est délimitée aux deux extrémités et au dessus par un géosynthétique et recouverte par une couche d'argile (Bronstein, 2005). Le fond de la BPR est également étanchéifié par une couche d'argile (Figures 5 et 6).

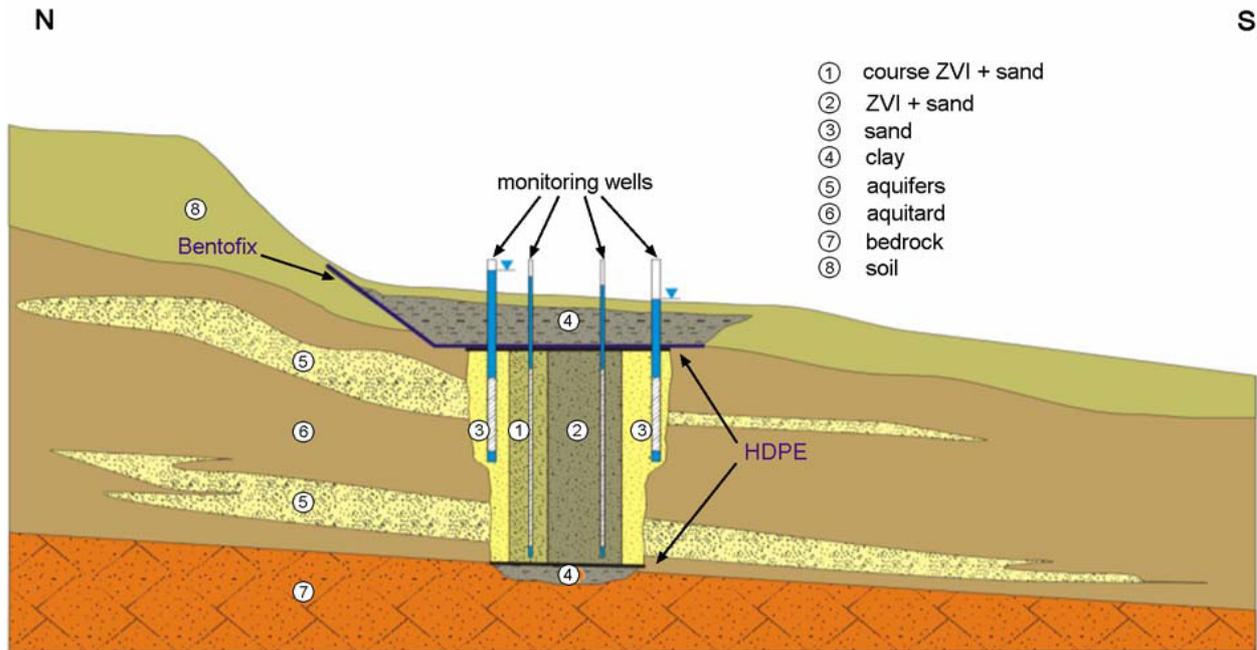


Figure 5 – Profil transversal du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004).



Figure 6 – Photographies lors de la mise en place du pilote de la BPR de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004).



Figure 7 – Photographies de la BPR pilote de Pécs en Hongrie avec les puits de surveillance (Csöväri et al., 2004)

Pour ce pilote, 38 tonnes de fer à valence zéro ont été utilisés (Csöväri et al., 2004).

Le gradient hydraulique est compris entre 4 et 6 % et la vitesse des eaux souterraines est de 0,086 m/jour. La conductivité hydraulique moyenne est de $3,36 \cdot 10^{-3}$ m/s (Bronstein, 2005).

En 2003, la BPR permet d'abaisser les concentrations en uranium à moins de 1% des concentrations en amont :

- en amont, les concentrations sont comprises entre 100 et 1000 $\mu\text{g/L}$;
- dans la BPR, les concentrations sont inférieures à 10 $\mu\text{g/L}$.

Le pH des eaux souterraines augmente de 7,15 à 9-10 au cours de leur passage à travers la barrière.

Les estimations montrent qu'environ 525 kg de précipités sont formés par an dans la barrière, ce qui peut réduire la conductivité de la barrière sur le long terme (Bronstein, 2005). La formation des précipités dans la BPR s'accompagne d'une diminution importante de la concentration en calcium au passage de la barrière (Figure 8). Le calcium, le magnésium et le fer dissous de la barrière sont précipités sous forme de carbonates dans la BPR (Csöväri et al., 2004).

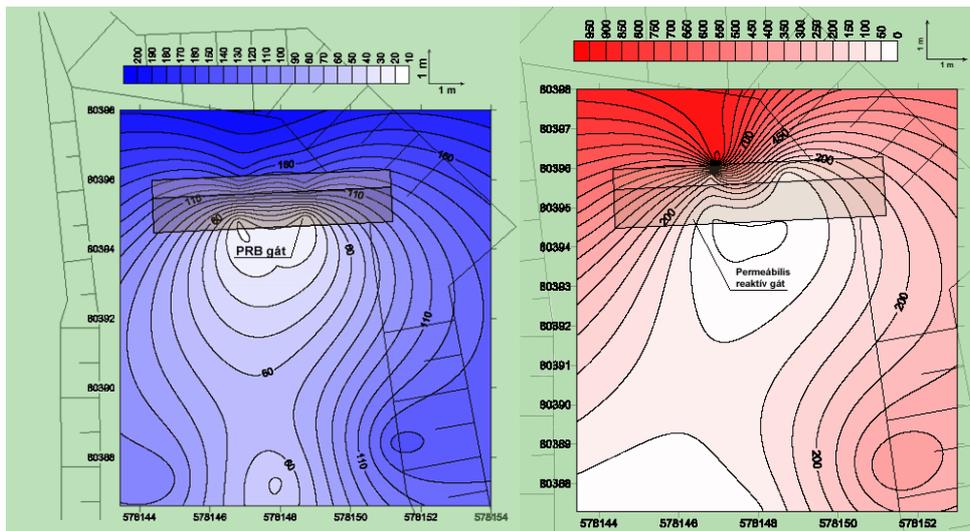


Figure 8 – Effet de la BPR sur les concentrations en calcium (à gauche) et en uranium (à droite) sur le site de Pécs en Hongrie (Csövári et al., 2004).

La porosité du mélange fer/sable est de 30% et la perte annuelle de porosité est estimée à 1,6 % par an. Avec ces données, la durée de vie de la BPR est estimée à 62 ans (Bronstein, 2005).

Dans cet exemple de réalisation d'une BPR, une bonne caractérisation du milieu hydrogéologique a permis de dimensionner une BPR efficace, malgré la présence d'un milieu hydrogéologique hétérogène. Les tests en laboratoire réalisés préalablement au dimensionnement ont permis de retenir le matériau réactif présentant les performances les plus intéressantes.

***Traitement via le fer à valence zéro – Monticello, Utah –
USA***

Le site de Monticello, localisé dans l'Utah, USA, a été pollué par un ancien site de production d'uranium, exploité du milieu des années 1940 jusqu'aux années 1960 (Morrison et al., 2002). Environ un million de tonnes de minerai d'uranium ont été traitées et les résidus de production ont été confinés dans quatre zones du site (Figure 1). Ces déchets, majoritairement sous forme de boue, disposés en contact direct avec l'aquifère peu profond, ont contaminé la nappe d'eau souterraine.

Le site est localisé dans la vallée de Montezuma Creek (Figure 1). Le débit moyen du cours d'eau, d'environ 0,03 m³/s, est contrôlé par le barrage « Monticello Reservoir » à 2,4 km à l'ouest du site. L'eau contaminée s'écoule dans l'aquifère alluvial. Cet aquifère, d'une largeur d'environ 137 m, repose sur une couche de schistes argileux gris du Crétacé. Il est constitué de galets et comporte plus de 15 % de limons et d'argiles. Sa conductivité hydraulique est environ de 10⁻² cm/s et le débit moyen d'eau souterraine est d'environ 190 L/min (Morrison et al., 2002).

Une BPR, de type « Funnel & Gate », a été installée en juillet 1999 pour traiter à grande échelle les eaux souterraines contaminées principalement par de l'uranium (400 µg/L), mais aussi d'autres polluants (sélénium (Se), vanadium (V), manganèse (Mn), et arsenic (As)). L'aquifère alluvial est concerné par cette pollution sur toute sa largeur (Figure 1).

Site	Raffinage d'uranium
Ville, pays	Monticello, Utah, USA
Date de mise en place	Juillet 1999
Type de tranchée	Porte filtrante, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	31 m
Largeur	2,4 m
Profondeur	3,30 m à 4,00 m
Polluant	Uranium (400 µg/L)
Coût total BPR	800 000 USD (étude de dimensionnement, construction et matériaux)

Tableau 1 – Description de la BPR du site de Monticello.

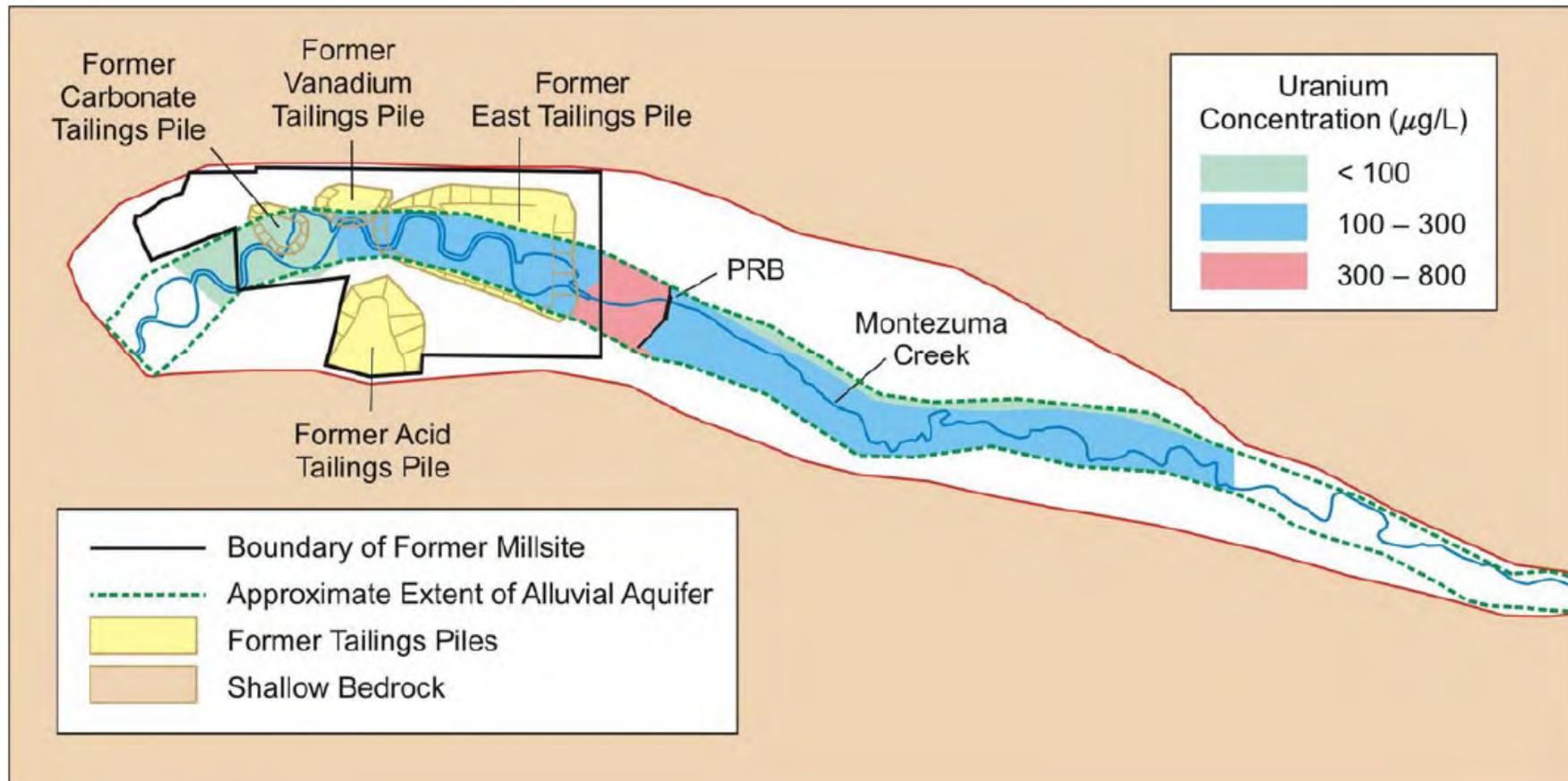


Figure 1 – Localisation du panache d'uranium, des zones de stockage, du cours d'eau et de la barrière perméable réactive du site de Monticello, Utah (USDOE, 2006).

La BPR est installée à travers la vallée alluviale et est constituée de trois sections (Figure 2) :

- - une section perméable, dite « porte » de 31 m de long et 2,40 m de large, contenant :
 - une couche de 1,20 m d'épaisseur de Fe (0) (maillage de Peerless de -8/+20),
 - une couche de 0,60 m d'un mélange de 77 % en gravier (taille environ 1 cm) et 13 % de Fe (0) placée en amont de la BPR,
 - une couche de 0,60 m de gravier (taille environ 1 cm) placée en aval de la BPR. Cette couche inclut un système d'injection d'air, qui permet de décontaminer l'eau (diminution des concentrations en manganèse dissous et en fer).
- - deux sections imperméables situées au nord et au sud, d'une longueur de 30 m et 76 m respectivement et d'une épaisseur de 2,40 m. Ces murs, qui permettent de diriger le panache de pollution vers la « porte » de la BPR, sont constitués d'une bentonite et d'un mélange de boue du sol.

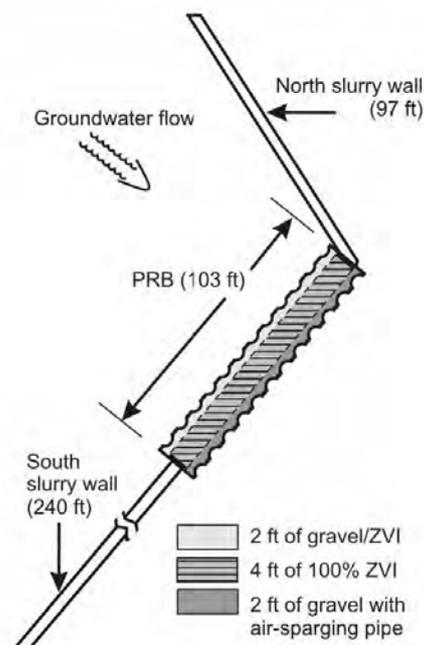


Figure 2 – Composition de la barrière perméable réactive et emplacement des murs imperméables (Morrison, 2003).

Le bas de la BPR est enfoncé d'environ 30 cm dans le substratum de l'aquifère et s'étend jusqu'à 15 cm au-dessous de la surface, La barrière de Fe (0) est recouverte en surface par un géotextile et le sol environnant.

La barrière a été construite par l'empilement de feuilles d'acier (coffrage), enfoncées dans le socle rocheux. Le sol initial a été remplacé, par la suite, par les matériaux réactifs.

Un réseau de 52 puits (Figure 3) a été installé pendant la construction de la BPR pour permettre d'échantillonner les eaux souterraines et d'évaluer les caractéristiques hydrauliques de la barrière et de l'aquifère.

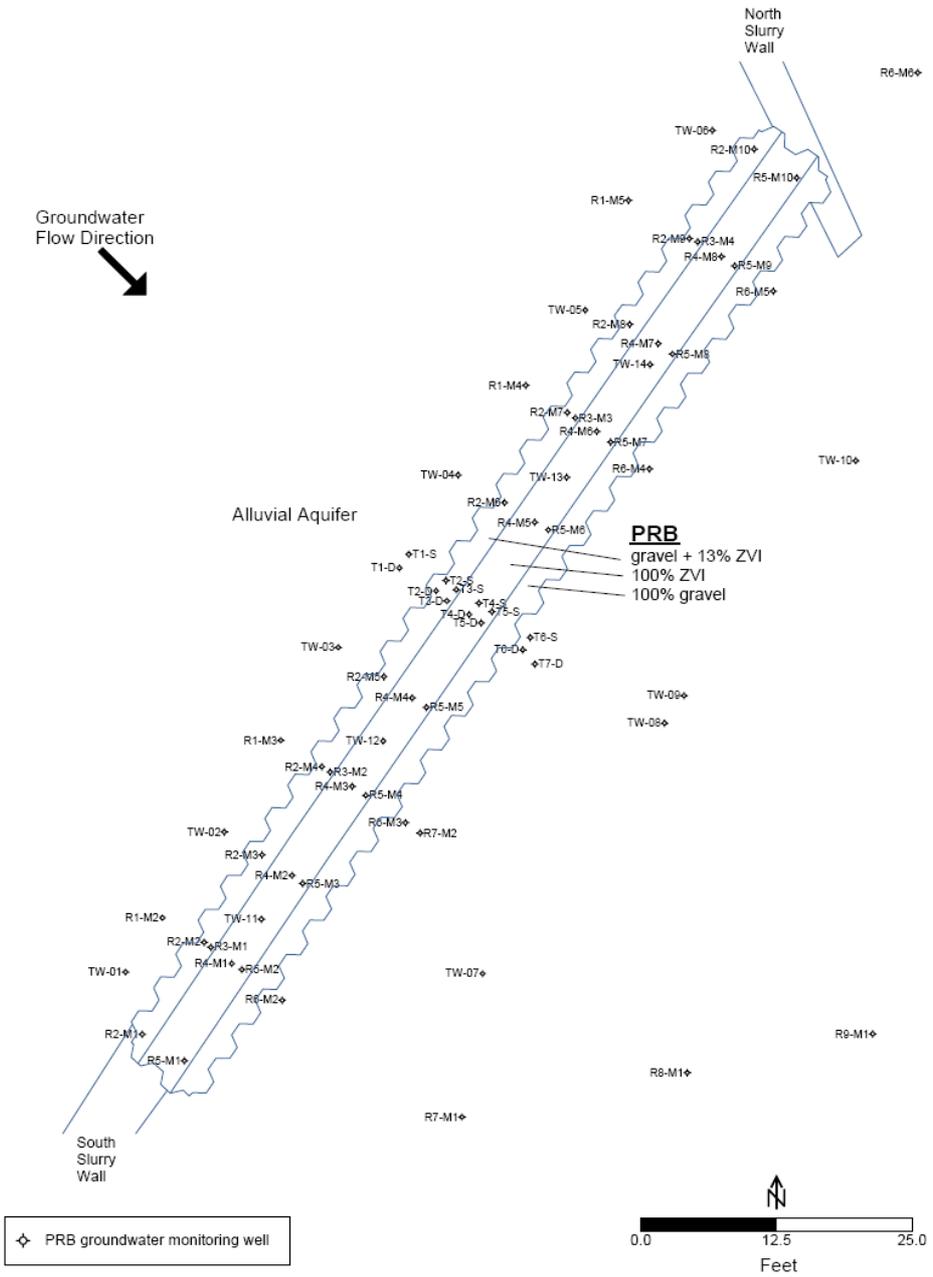


Figure 3 – Localisation des points de surveillance de la Barrière Perméable Réactive (BPR) du site de Monticello (USDOE, 2005).

Les données collectées d'août 1999 à octobre 2000 ont permis de caractériser l'efficacité de la BPR (Tableau 2).

Analyte	Upgradient (µg/L)	In PRB (µg/L)	Exiting PRB (µg/L)	Goal (µg/L)
Arsenic	11	non detect (ND)	1-4	10
Manganese	125	100-500	500-1,300	(50)-880
Molybdenum	40-50	ND-10	10-50	100
Selenium	110-140	ND-2	ND-5	50
Uranium	400	ND	2-14	30
Vanadium	300-360	ND	ND-60	330
Iron	120	600-9,900	ND-500	(300)

Tableau 2 - Bilan des concentrations en entrée et sortie de la BPR de Monticello pour les principaux polluants (USDOE, 2005).

Les concentrations en U sont globalement basses dans les puits en aval de la BPR. Toutefois, certains d'entre eux présentent un niveau de concentration comparable avec les puits en amont. Ces hautes concentrations en U ont été attribuées à la lixiviation des sédiments contaminés de l'aquifère (Morrison et al., 2001) et au contournement de l'eau souterraine au-delà des bords des murs imperméables (Morrison et al., 2002).

En février 2002, après plus de 2,7 années de fonctionnement, des sondages carottés ont été réalisés dans la BPR, au niveau de la partie contenant 100% de Fe (0) et de la partie contenant un mélange de gravier et de fer. 70 échantillons ont été collectés et analysés. Les résultats analytiques indiquent que plus de 9 tonnes de carbonate de calcium et 24 kg d'uranium et de minéraux de vanadium se sont déposés dans la BPR (USDOE, 2005). L'analyse de la distribution spatiale des précipités a indiqué une répartition sur toute la longueur de la BPR (cf. Figure 4). La quasi-totalité des précipités d'uranium et de vanadium ont été trouvés dans la partie contenant le mélange gravier/fer. En revanche, du calcium a été identifié tant dans la partie « gravier/fer » que dans la partie « fer ». Ce constat montre que la cinétique de formation du carbonate de calcium est plus lente que la cinétique de précipitation de l'uranium.

La concentration moyenne en uranium dans l'eau traversant la BPR a augmenté de 0,2 à 185 µg/L dans la zone « gravier/fer » après les 2,7 années de fonctionnement. Ce résultat traduit une diminution de l'efficacité de cette zone pour le traitement de l'uranium. On note également une augmentation des concentrations en uranium à l'intérieur de la zone « fer » sur une faible épaisseur, les concentrations en sortie restent cependant inférieures à la l'objectif imposé (30 µg/L).

Les concentrations en manganèse et fer augmentent dans la BPR mais elles sont atténuées en sortie dans certains puits grâce au système d'injection d'air mis en place dans la partie aval de la BPR.

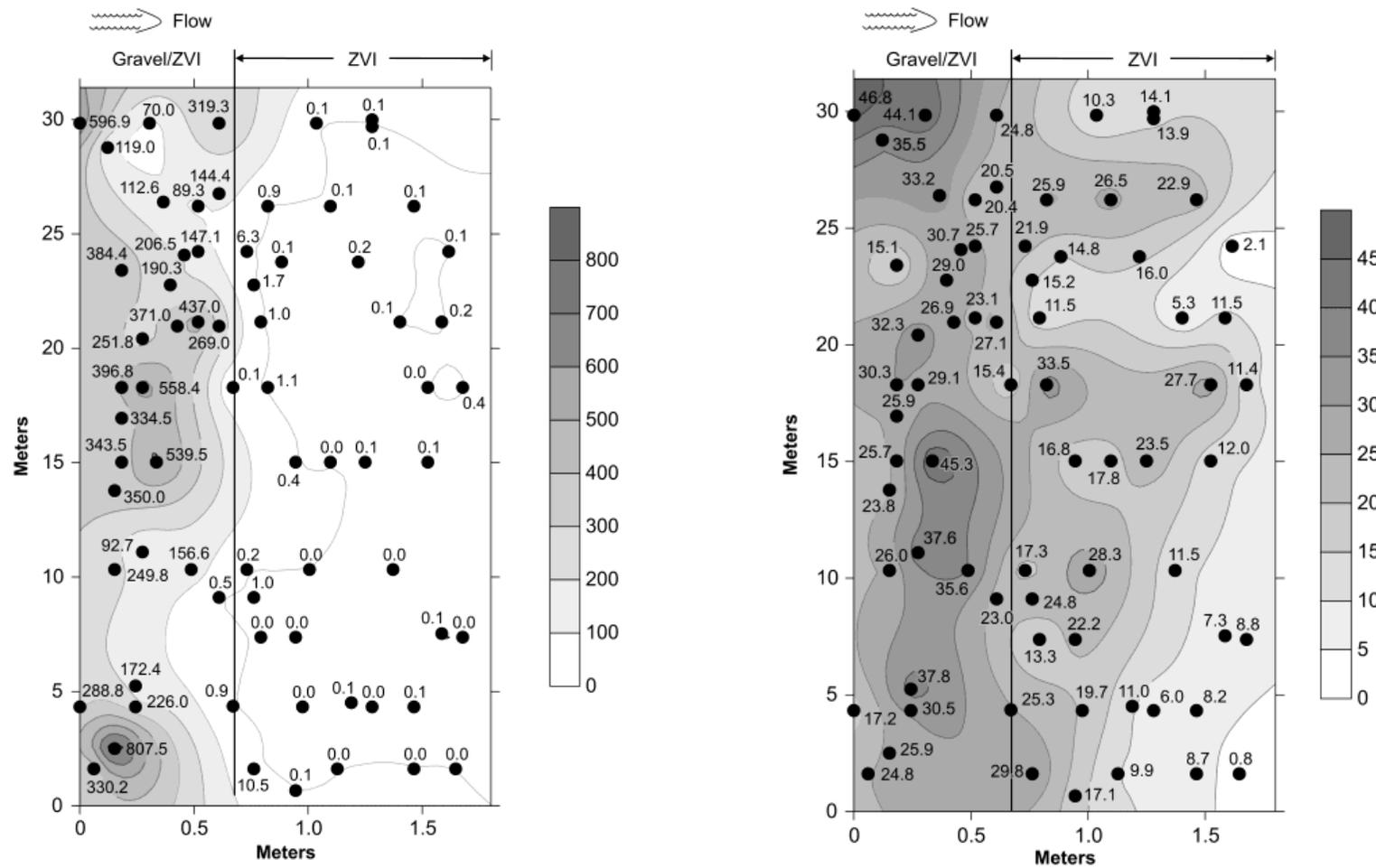


Figure 4 – Représentation des courbes d'iso-concentration dans la phase solide en uranium (mg/kg) (à gauche) et en calcium (g/kg) (à droite) (Morrison, 2003).

Des tests de traçage au bromure et à l'iodure ont mis en évidence une hétérogénéité significative de la conductivité hydraulique (cf. Figure 5) et le développement de chemins préférentiels dans la BPR.

Une vitesse de 60 cm/jour était estimée par modélisation, mais les vitesses réelles s'avèrent de l'ordre de 1,5 à 5,5 m/jour avec un temps de séjour de 22 à 90 heures (USDOE, 2005).

Les tests de traçage ont également montré une modification du sens d'écoulement de la nappe alluviale : le flux d'eau souterraine se déplace latéralement le long de la BPR. Ceci résulterait d'une perte de conductivité hydraulique dans la barrière qui passe de 2.10^{-2} à $4,1.10^{-4}$ cm/s (cf. Figure 5).

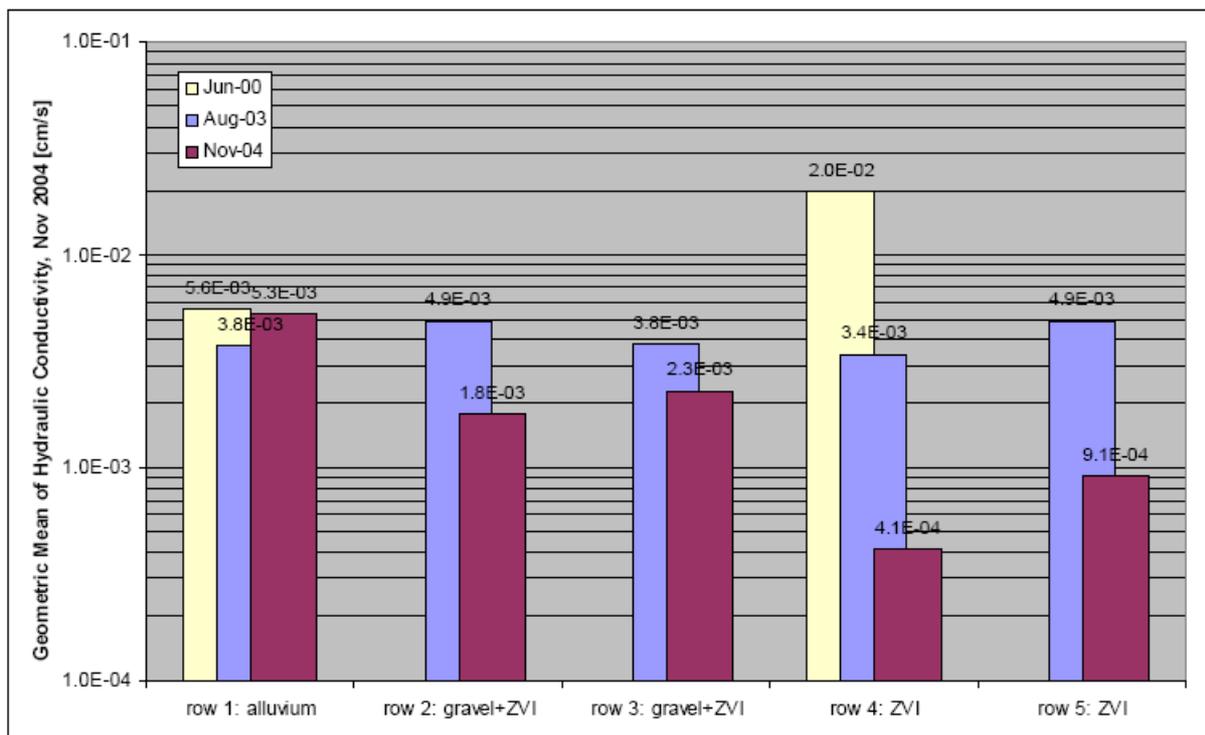


Figure 5 – Conductivité hydraulique moyenne par zone de la barrière perméable réactive (USDOE, 2005).

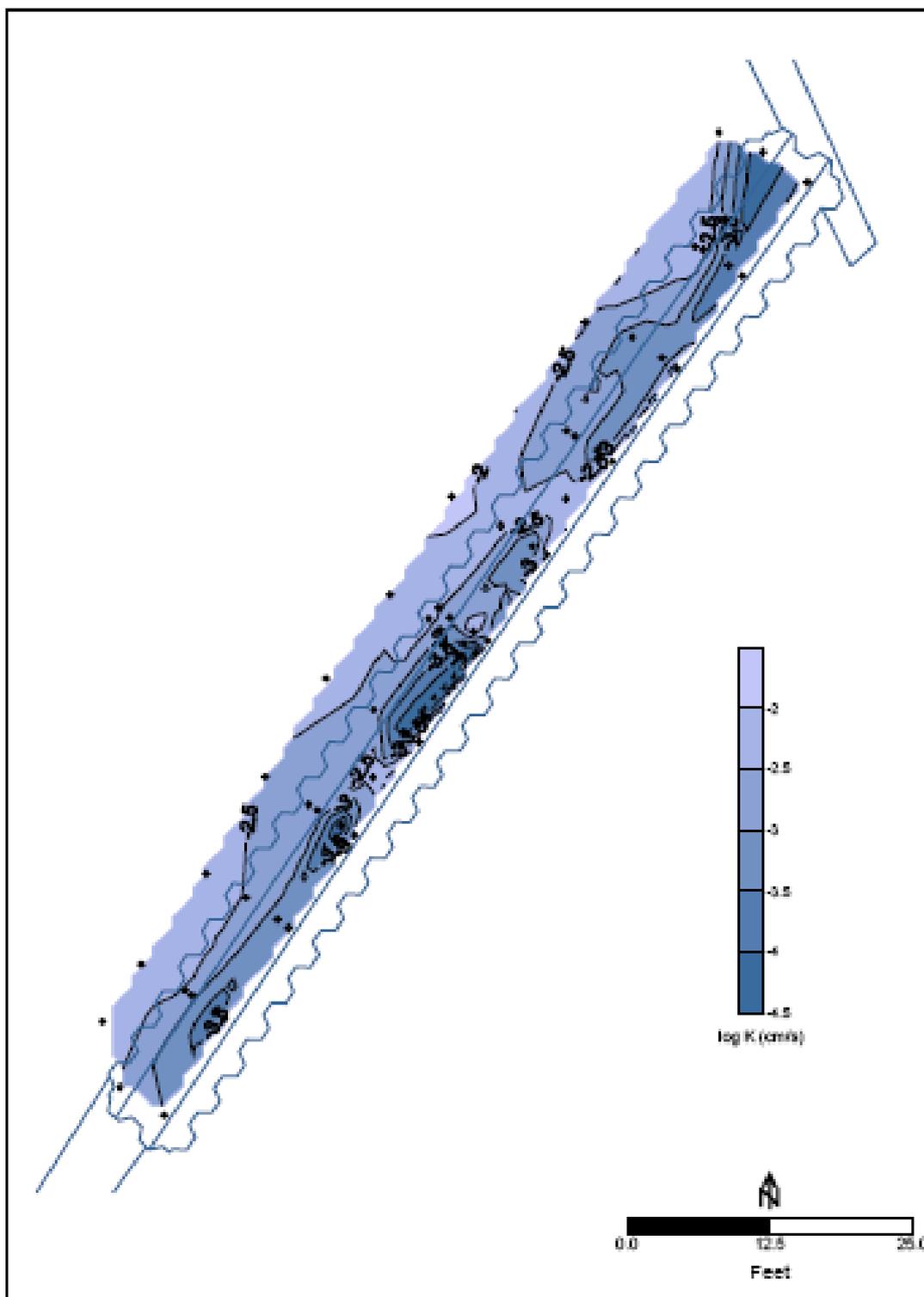


Figure 6 – Courbes de niveau de la conductivité hydraulique (« Slug Tests » de novembre 2004) (USDOE, 2005).

La modification de l'écoulement de la nappe produit un déplacement du panache de pollution qui diminue l'efficacité de la BPR mise en place (cf. Figure 7).

Le problème d'évaluation du flux a été causé par l'application d'un modèle ayant une échelle non adapté. Le modèle doit être sensible à des épaisseurs de quelques mètres.

Dans ce cas de réalisation d'une BPR, la mauvaise évaluation du flux d'eau dans la BPR a conduit à un dimensionnement non efficace sur le long terme, car un déplacement du panache de pollution était à prévoir.

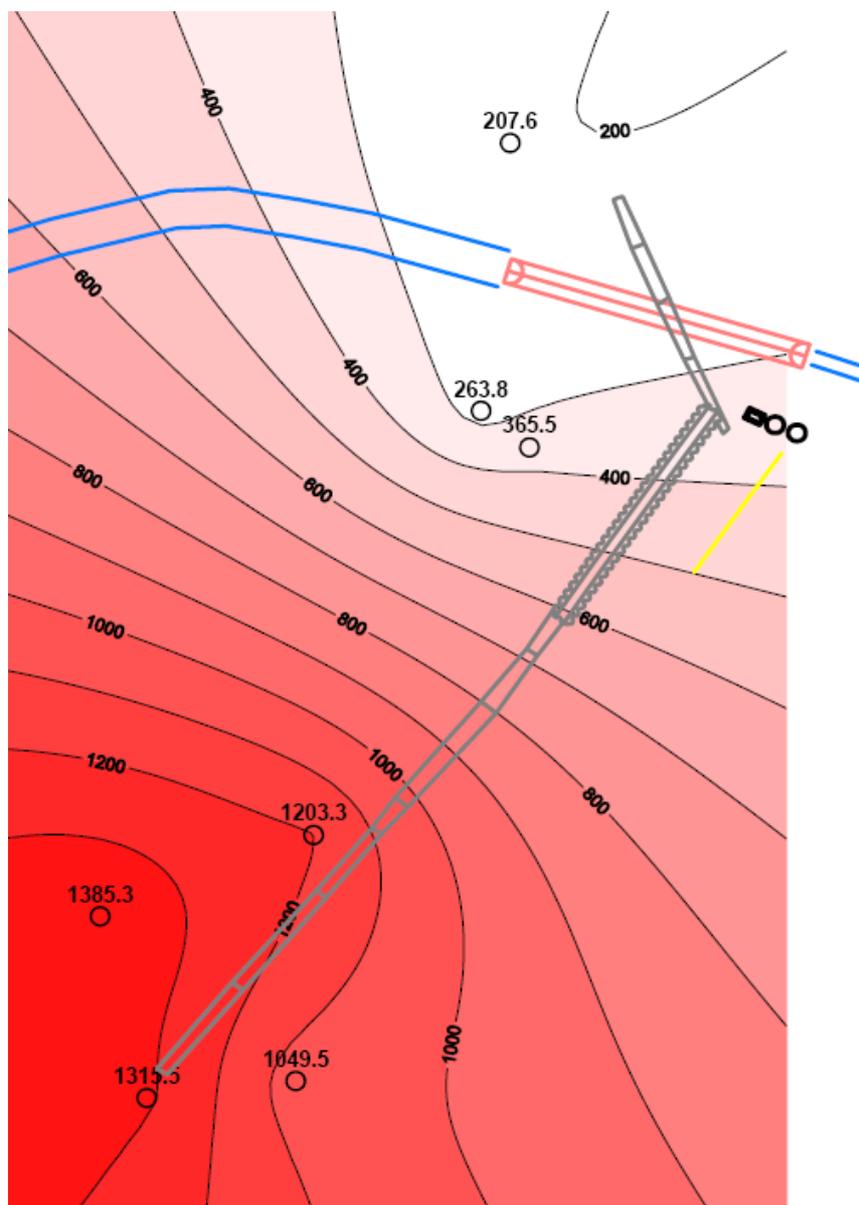


Figure 7 – Concentration en uranium ($\mu\text{g/L}$), 5 septembre, 2007 (USDOE, 2008).

Dans ce cas de réalisation de BPR, une mauvaise évaluation des flux d'eau n'a pas permis de dimensionner une BPR efficace sur le long terme, car un déplacement du panache de pollution est à prévoir.

Traitement via le fer à valence zéro – Y-12 Pathway – Oak Ridge, Tennessee, USA : Echec de la dépollution

Une BPR a été construite en 1997 pour traiter des eaux souterraines polluées par des nitrates et de l'uranium. Le panache présente une concentration de 1 mg/L en uranium et de 10 à 150 mg/L de nitrates. Les dimensions de la BPR sont synthétisées dans le Tableau 1.

Le site présente des conditions géologiques et hydrogéologiques complexes, les terrains superficiels sont des argiles non consolidées surmontant des schistes fracturés. Un ancien chenal de sédiments perméables (sables et graviers) recoupe cette structure et draine la nappe d'eau souterraine (axe principal d'écoulement). La profondeur des eaux souterraines est de 3 à 4,5 m. La perméabilité des terrains superficiels est très faible, de l'ordre de 10^{-8} m/s, la perméabilité des schistes fracturés est de 10^{-5} m/s (FRTR, 2002 et RTDF).

Site	Y-12 Pathway
Ville, pays	Oak Ridge, Tennessee, USA
Date de mise en place	1997
Type de tranchée	Funnel and Gate et Continue, site pilote
Réactif	Matériel granulaire, fer à la valence zéro
Longueur	68,6 m
Largeur	0,6 m
Profondeur	9 m
Polluant	Uranium à une concentration de 1000 µg/L

Tableau 1 – Description du site Y-12 Pathway, Oak Ridge, Tennessee, USA, pour le traitement de l'uranium par du fer à valence zéro.

La profondeur de la tranchée correspond au toit des schistes. Elle est dimensionnée pour canaliser et diriger les eaux souterraines vers une zone réactive de 8 m de longueur contenant des granules de fer à valence zéro (80 tonnes). Des graviers sont placés dans la tranchée en amont et en aval de cette zone de manière à faciliter les écoulements vers la zone réactive. Cette tranchée a la particularité d'être parallèle au flux d'eau souterraine (cf. Figure 1), elle joue le rôle de drain (zone de graviers) pour diriger les eaux souterraines vers la zone de traitement (cellule réactive).

La performance de la barrière est évaluée via un suivi des eaux souterraines, des tests de traçage (bromures) et des prélèvements de carottes dans la BPR (cf. Figure 2).

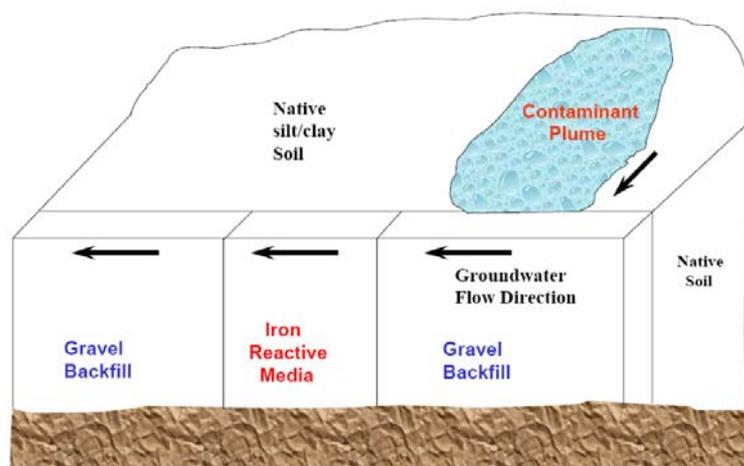


Figure 1 – Schéma de la BPR de Oak Ridge Y12 (FRTR, 2002).

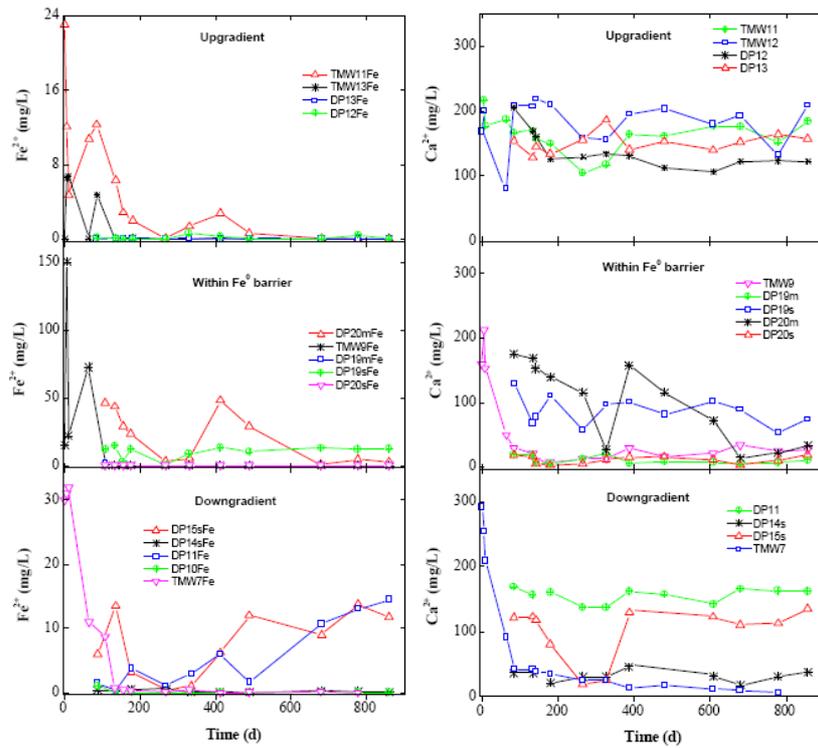


Figure 3 – Profils du pH et des concentrations en fer (II), sulfates et calcium pendant les trois premières années (Waston et al., 2001).

L'uranium est effectivement immobilisé par le fer à valence zéro dans la zone réactive, les concentrations en uranium en aval de la zone réactive sont plus faibles.

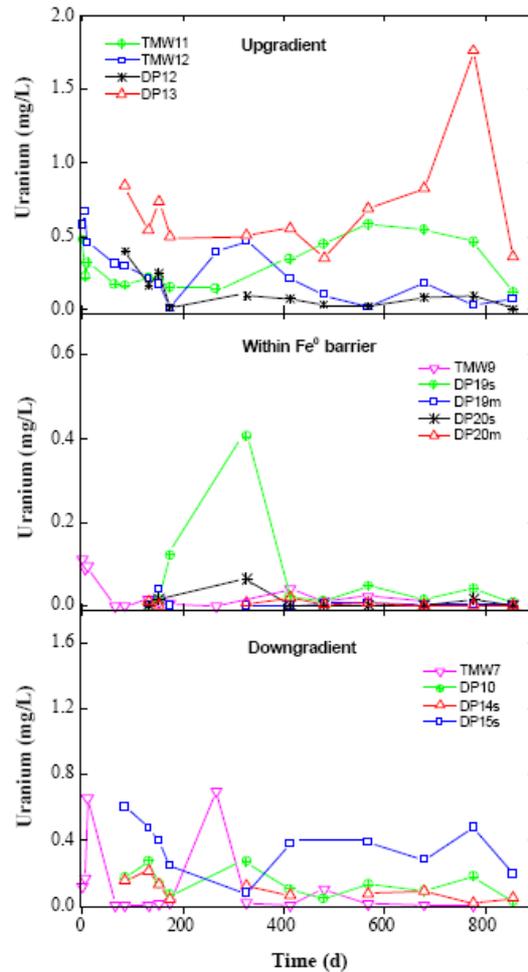


Figure 4 – Profils de la concentration en U pendant les trois premières années (Waston et al., 2001).

Cependant, après 4 ans de fonctionnement, le colmatage de la BPR par des sulfures et des carbonates impacte les écoulements. Les essais de traçage montrent qu'une partie du flux d'eau souterraine contourne la zone réactive de la barrière.

Cet essai de traitement montre que dans des terrains peu perméables, il est difficile de mettre en place une BPR, car il est difficile de canaliser le panache vers la zone réactive. De plus, la zone réactive perd rapidement de son efficacité et des flux court-circuitent la BPR. Ce cas d'échec est similaire à celui de Kolding au Danemark pour le traitement du chrome (paragraphe 3.3.4).

Echec de traitement via le fer à valence zéro (colmatage rapide) – Cañon City – USA

Le site de Cañon City est un ancien site de production d'uranium exploité par *Cotter Corporation* dans le Colorado, USA. La BPR est prévue et dimensionnée pour traiter à partir du fer à valence zéro une pollution de 4,8 mg/L en molybdène (Mo) et de 1 mg/L en uranium (U) dans les eaux souterraines. Elle est mise en place en juin 2000.

Les caractéristiques de la BPR sont présentées dans le tableau 1.

Site	Cotter Corporation Uranium Mill
Ville, pays	Cañon City, USA
Date de mise en place	Juin 2000
Type de tranchée	Funnel and Gate, site pilote
Réactif	Fer à la valence zéro
Longueur	122 m
Largeur	2,7 m
Profondeur	7.6 m
Polluant	Uranium (1 mg/L) – Molybdène (4,8 mg/L)

Tableau 1 – Description du site de Cañon City, USA de traitement de l'uranium et de molybdène par du fer à valence zéro.

Les eaux souterraines s'écoulent dans des alluvions constituées de sable non consolidé, de gravier et de vase. Ces alluvions reposent sur un substratum rocheux de grès, de charbon et d'argilite. Le débit d'eau moyen est d'environ 3,8 L/min, mais peut augmenter jusqu'à 11,3 L/min de manière saisonnière. Le temps de séjour initial dans la BPR pour un débit de 3.8 L/min est de 56 heures (USDOE, 2005).

La BPR comporte trois parties s'étendant sur 122 m de long, et 7,6 m de profondeur. La partie centrale, perméable, mesure 9,1 m de long (perpendiculaire au flux d'eau) et 2.7 m de largeur. Elle est constituée de fer à valence zéro sur une épaisseur de 1,5 m et une hauteur de 2,1 m, avec en amont et aval une couche de sable de silice d'une épaisseur de 0,6 m. Deux parties imperméables, à base de membrane Hypalon, prolongent la partie perméable de la BPR de 87 m à l'ouest et 26 m à l'est. Les murs imperméables sont ancrés dans le substratum rocheux sur 90 cm (USDOE, 2005).

En 2004 (soit 4 ans après l'installation), la perte de porosité et de réactivité de la BPR est mise en évidence par une augmentation du niveau piézométrique (cf. Figure 1) en amont de celle-ci et par une augmentation des concentrations en molybdène dans la barrière (cf. Figure 2).

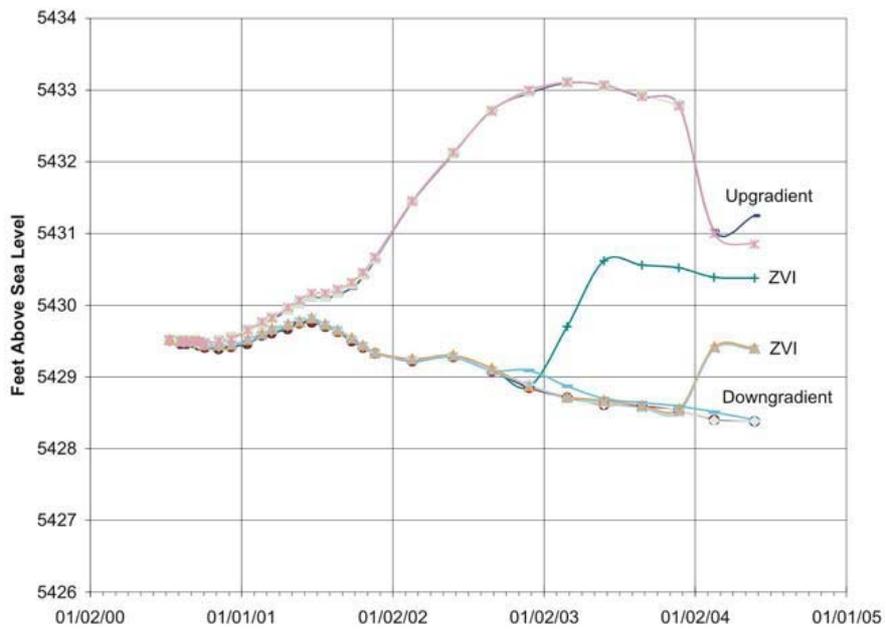


Figure 1 – Niveau piézométrique des eaux souterraines (USDOE, 2005).

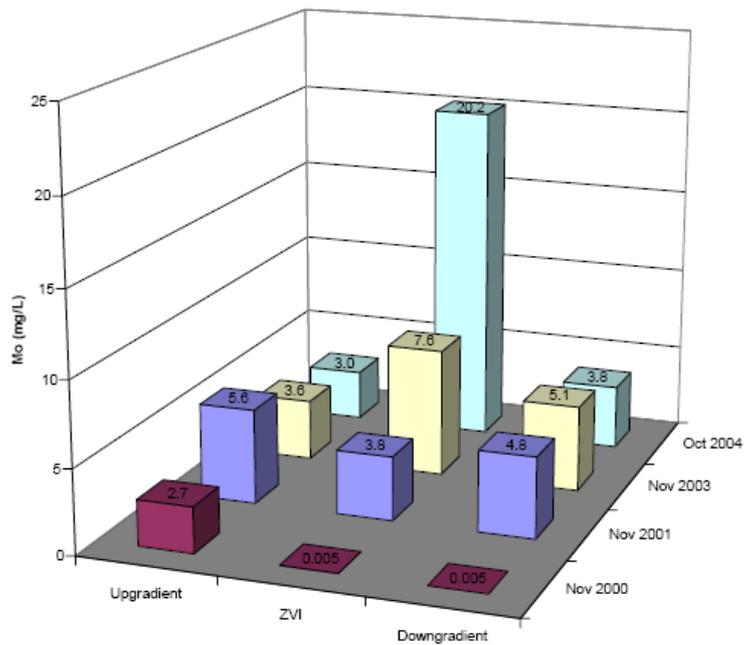


Figure 2 – Concentrations en Mo dans la barrière et dans l'eau souterraine en amont et aval (novembre 2000 à octobre 2004) (USDOE, 2005).

La BPR est colmatée par des carbonates de calcium, des oxydes de fer et des sulfures métalliques.

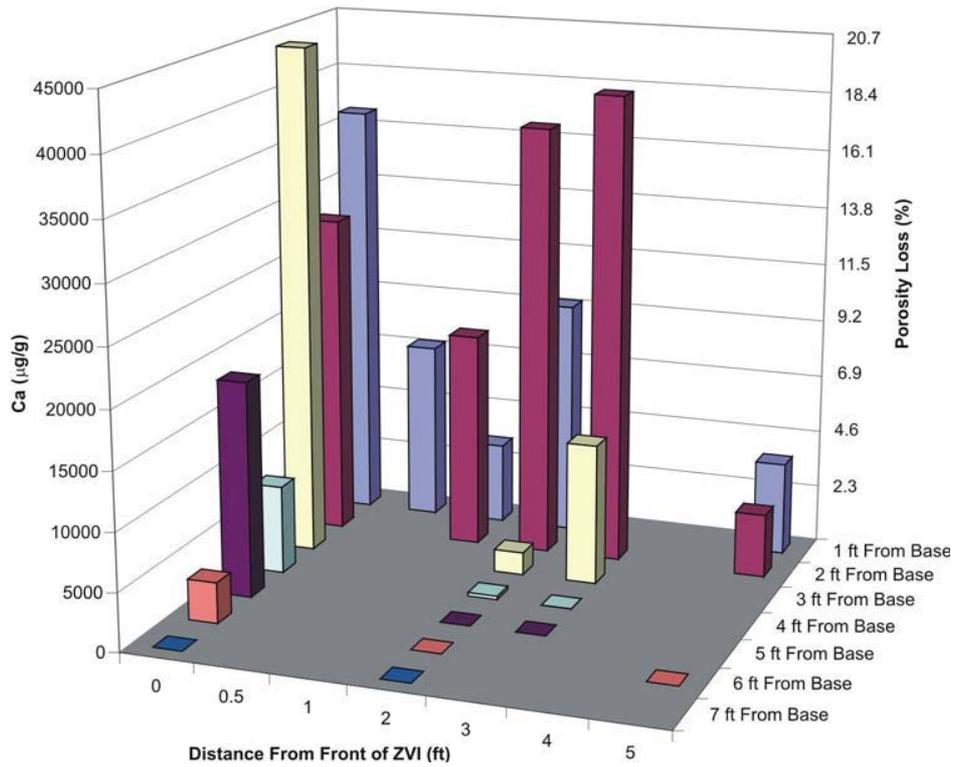


Figure 3 – Distribution de la phase solide en Ca dans la BPR (USDOE, 2005).

Mineral Phase	Bulk Chemistry	Ground Water Gradient (by October 2004)	Ground Water Gradient (by February 2002)
CaCO ₃	9.4%	18.3%	9.5%
Ferrous sulfide (FeS)	not analyzed	6.1%	1.4%
Total CaCO ₃ and FeS		24.4%	10.9%

Tableau 2 – Evaluation de la perte de porosité due à la précipitation minérale (USDOE, 2005).

Le matériau réactif est excavé en 2004.

Il est prévu, pour empêcher le colmatage de la BPR d'ajouter un prétraitement en amont constitué de graviers et de fer à valence zéro (EPRI, 2006). Les précipitations devraient se faire dans ce milieu et limiter le colmatage de la BPR.

Annexe 9

Présentation détaillée des exemples : Retour d'expérience pour le traitement des drainages miniers acides et des pollutions combinées de métaux lourds

***Essai expérimental au laboratoire, problématique de la
précipitation et du colmatage***

Les travaux de Courcelles (2007) ont permis d'étudier le colmatage des filtres d'une BPR traitant une pollution aux métaux lourds. Ces travaux ont été réalisés à l'aide d'un pilote expérimental de laboratoire, dans un but d'application pour la barrière panneau-drain® de Solétanche-Bachy (filtres amovibles).

La méthode de traitement de la pollution étudiée consiste à utiliser un matériau filtrant amenant l'eau à un pH favorable à la précipitation d'hydroxydes métalliques. Le matériau réactif retenu est l'oxyde de magnésium (MgO). Au contact de l'eau ce matériau s'hydrate pour former un hydroxyde de magnésium. La libération d'ions hydroxydes permet d'augmenter le pH dans la barrière.

<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>pertes</i>
76 ± 2	11 ± 2	5 ± 1	3.5 ± 1	0.6 ± 0.1	1.5 ± 0.4

Tableau 1 – Composition du matériau filtrant MgO (% en masse) (Courcelles, 2007).

Le pH de l'eau au contact de ce matériau réactif (MgO) se situe entre 10 et 12,5 (Courcelles, 2007). Ce matériau est donc adapté à la rétention de métaux lourds divalents (Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Co et Cd).

L'expérience s'intéresse à la précipitation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Les principales réactions chimiques se produisant au sein du filtre sont récapitulées sur la Figure 1.

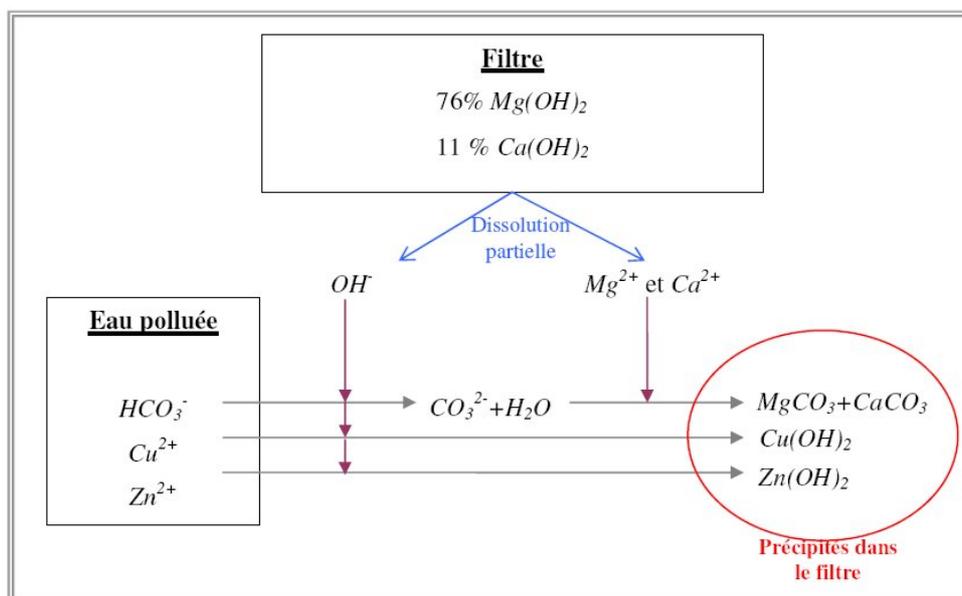


Figure 1 – Synthèse des principales réactions dans le filtre (Courcelles, 2007).

Les concentrations initiales en ions cuivre et zinc sont respectivement de l'ordre de 1 et 5 mg/L.

Plusieurs tests ont été réalisés avec des concentrations différentes en ions hydrogencarbonate, initialement à 50 mg/L, pour étudier le colmatage du filtre.

N° ESSAI	NaHCO ₃ ajouté	Cu(NO ₃) ₂ ajouté	Zn(NO ₃) ₂ ajouté	Débit
1-1	-	-	-	40 mL/min
1-2	75 mg/L	-	-	40 mL/min
1-3	150 mg/L	-	-	40 mL/min
1-4	500 mg/L	2,95 mg/L	14,48 mg/L	30 mL/min

Tableau 2 – Teneur en ions hydrogencarbonates (Courcelles, 2007).

Les concentrations en sortie de filtre sont de l'ordre de 0,04 mg/L pour le cuivre (Figure 2) et inférieures à la limite de détection pour le zinc (Figure 3). L'efficacité du filtre est donc très bonne.

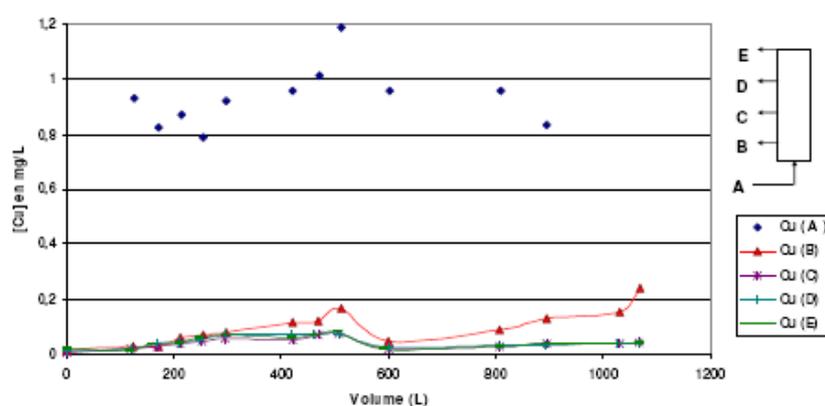


Figure 2 – Concentrations en Cu en fonction du volume filtré ; essai 4 (Courcelles, 2007).

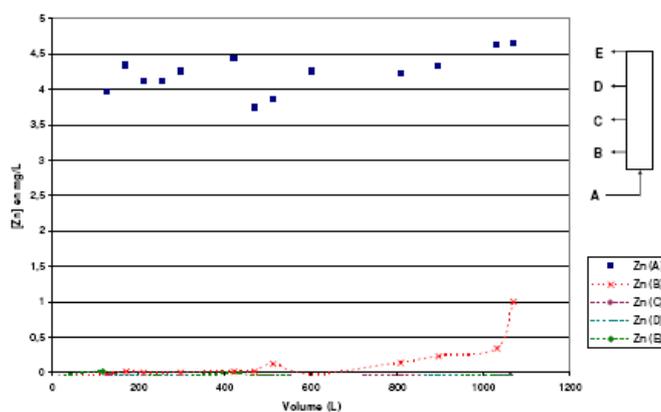


Figure 3 – Concentrations en Zn en fonction du volume filtré ; essai 4 (Courcelles, 2007).

Le suivi de la conductivité hydraulique du filtre en fonction du volume percolé montre une perte de conductivité très rapide dans les premiers temps de l'expérience, puis une stabilisation progressive de manière à atteindre un palier (Figure 4). Ainsi, après une certaine phase de diminution rapide, la conductivité hydraulique du milieu granulaire devient de moins en moins dépendante du volume d'eau filtré (Courcelles, 2007).

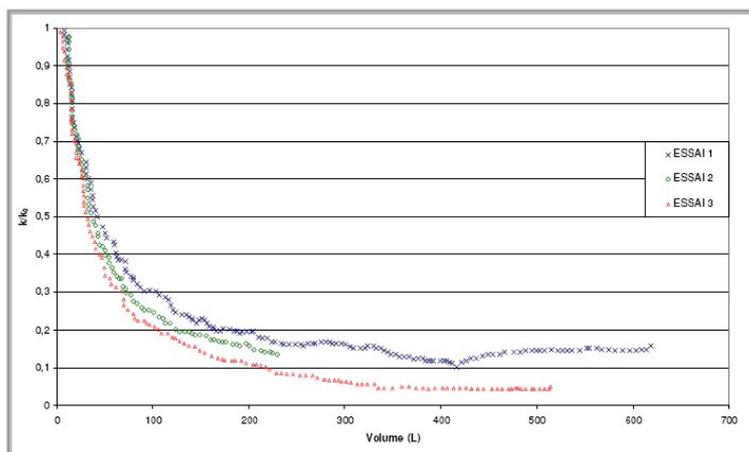


Figure 4 – Variation de la conductivité hydraulique en fonction du volume filtré (Courcelles, 2007).

Les mesures de pertes de charge réalisées le long du filtre montrent que :

- le colmatage démarre au niveau de l'entrée du filtre au démarrage de l'expérience ;
- puis le front de précipitation progresse dans le filtre ;
- enfin, lorsque le front de précipitation atteint le bout du filtre, ce dernier est rempli de précipité et sa conductivité hydraulique n'évolue plus (palier).

L'expérience montre également que le front de colmatage des carbonates avance à une vitesse supérieure au front de colmatage des hydroxydes métalliques (Figure 5).

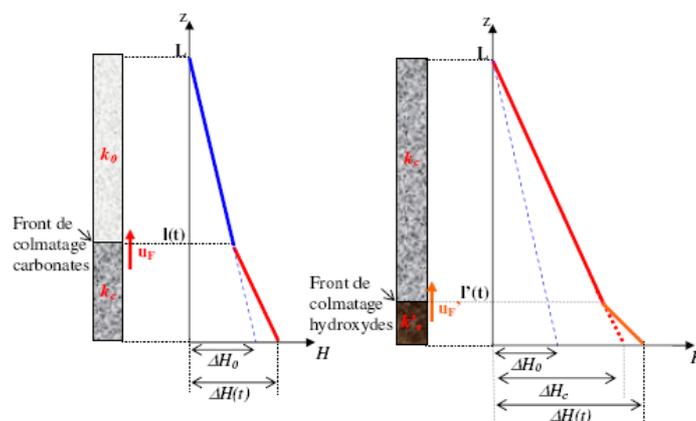


Figure 5 – Evolution des deux fronts de colmatage par les carbonates et les hydroxydes métalliques (Courcelles, 2007).

Enseignements et recommandations

Le colmatage du filtre d'oxyde de magnésium (MgO) est donc principalement lié à la présence d'impuretés de CaO dans ce filtre, qui après dissolution, conduit à la formation de calcite dans le filtre. Il est donc préconisé de lessiver le filtre, avant son utilisation, de manière à éliminer les impuretés de CaO. Ce lavage devrait être réalisé à l'eau distillée de manière à ne pas introduire d'autres impuretés dans le filtre.

S'il est envisagé d'utiliser le filtre de MgO pour traiter des eaux souterraines carbonatées, il est recommandé de mettre en place un pré-filtre capable de retenir les précipités de CaCO₃. Le dimensionnement du pré-filtre devra prendre en compte un temps de résidence suffisamment long pour que l'équilibre entre la solution et les précipités de calcite puisse s'établir au sein du pré-filtre,

notamment lorsque des ions inhibiteurs de la réaction de précipitation sont présents. En effet, la présence d'ions Cu^{2+} et Zn^{2+} peut ralentir la précipitation de la calcite dans le pré-filtre et conduire au colmatage des premiers centimètres du filtre de MgO . Par ailleurs, contrairement au matériau utilisé dans le cadre de ces essais, le pré-filtre devra être composé de matériaux réactifs classiques mélangés à des graviers inertes plus grossiers pour éviter son colmatage.

Les portes filtrantes seront alors composées de deux éléments (Courcelles, 2007) :

- un pré-filtre avec une très grande porosité, capable de retenir les précipités parasites ;
- un filtre classique, dont la granulométrie plus fine permet de retenir l'ensemble des ions métalliques.

Essai expérimental, problématique de la remobilisation des métaux

La réduction microbiologique a été étudiée pour une large gamme de métaux. L'activité bactérienne anaérobie réduit les métaux en précipités insolubles : oxydes (exemple Cr_2O_3 , UO_2), sulfures (FeS , MnS , FeAsS , AsS_2 , MoS_2) ou forme élémentaire (Se). Deux types de bactéries peuvent être utilisés pour réduire les métaux : les bactéries sulfato-réductrices et les DMRB (*dissimilatory metal reducing bacteria*). La croissance de ces bactéries peut être stimulée au sein de BPR, en apportant les sources de carbone organique qui leur sont nécessaires, afin d'immobiliser les métaux sous forme réduite dans la barrière.

Or, au sein des BPR, diverses réactions peuvent se produire, modifier les conditions géochimiques (pH et potentiel redox) et de ce fait, affecter la stabilité des métaux immobilisés par la réduction microbienne. L'illustration ci-dessous (figure 1) présente certaines de ces réactions susceptibles de remobiliser les métaux piégés.

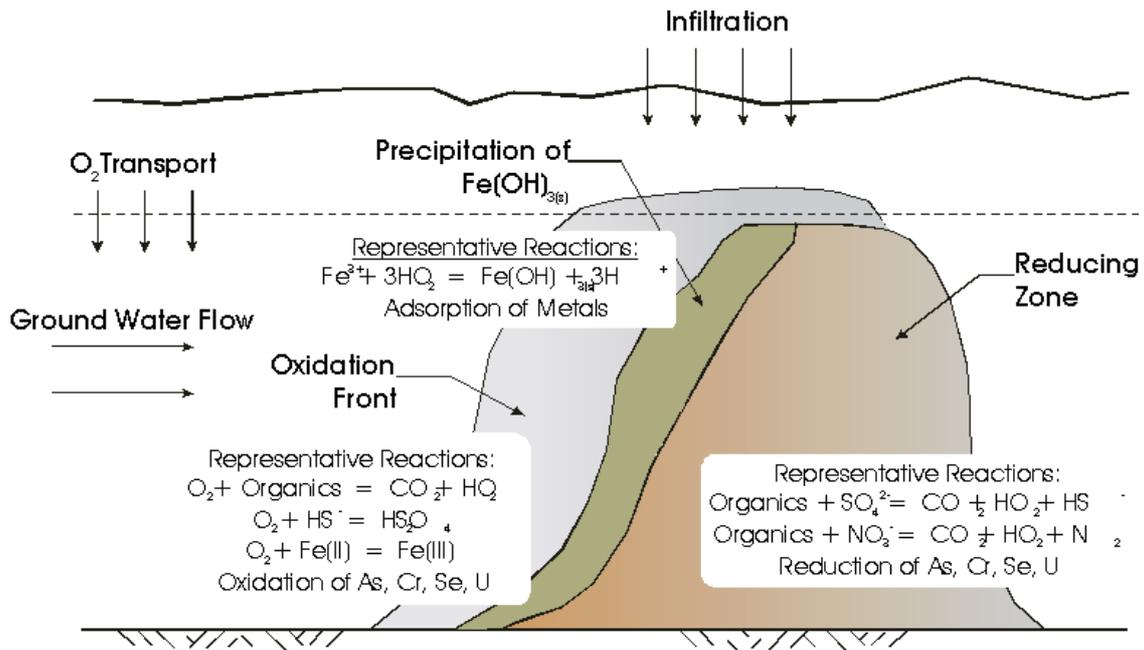


Figure 1 – Illustration des réactions représentatives qui peuvent affecter la stabilité des métaux immobilisés par la réduction microbienne (Thomson et al., 2001).

Afin d'éviter une remise en solution des métaux précipités dans la BPR et une pollution secondaire des eaux souterraines, certains auteurs se sont intéressés à la stabilité des phases de piégeage des métaux sur le long terme, en fonction de changements des conditions géochimiques des eaux souterraines.

Ainsi, Thomson et al. (2001) se sont intéressés à la réduction bactérienne de l'arsenic, du sélénium et aux processus de remobilisation. Le système expérimental utilise des colonnes de sable et la mise en culture de la bactérie sulfato-réductrice *D. desulfuricans*.

Les résultats de l'élimination de l'As et du Se sont représentés dans les Figures 2 et 3.

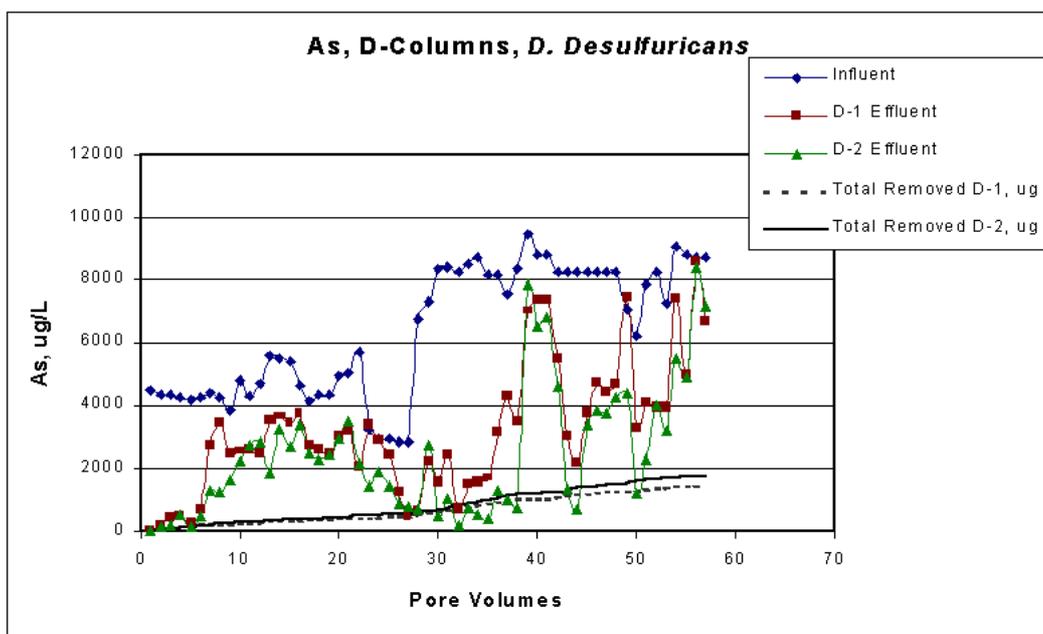


Figure 2 – Concentration en As dans l'influent et l'effluent des colonnes contenant les bactéries sulfato-réductrices cultivées avec de l'acide lactique (Thomson et al., 2001).

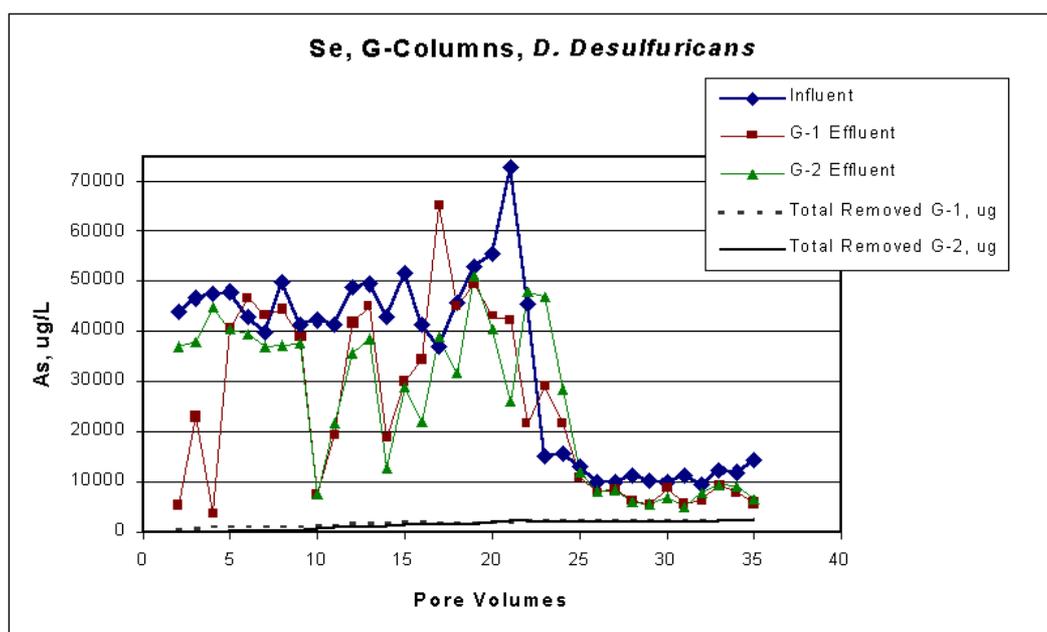


Figure 3 – Concentration en Se dans l'influent et l'effluent des colonnes contenant les bactéries sulfato-réductrices cultivées avec de l'acide lactique (Thomson et al., 2001).

Les concentrations en sortie sont élevées car les colonnes ne sont pas dimensionnées pour obtenir un rendement optimal.

L'observation de la structure des précipités dans la colonne montre que l'arsenic est réduit en une phase cristalline de sulfure d'arsenic (AsS , As_2S_3) (Figure 4-7) et le sélénium en forme élémentaire (Tomei et al., 1995).

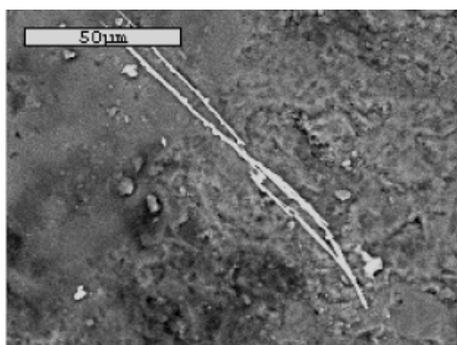


Figure 4 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de cristaux de sulfure d'arsenic dans la matrice de la biomasse (Thomson et al., 2001).

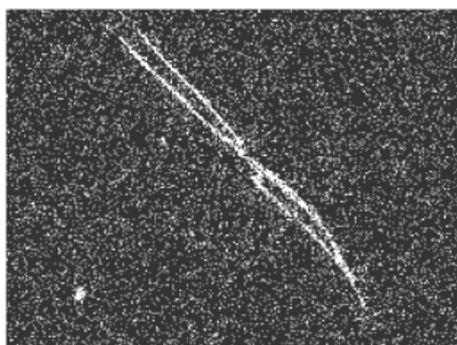


Figure 5 – Carte élémentaire de l'As dans la matrice de la biomasse (Thomson et al., 2001).

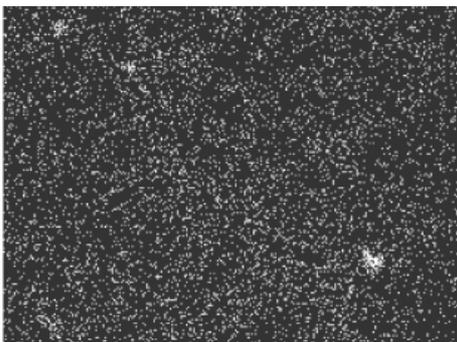


Figure 6 – Carte élémentaire du Fe dans la matrice de la biomasse (Thomson et al., 2001).

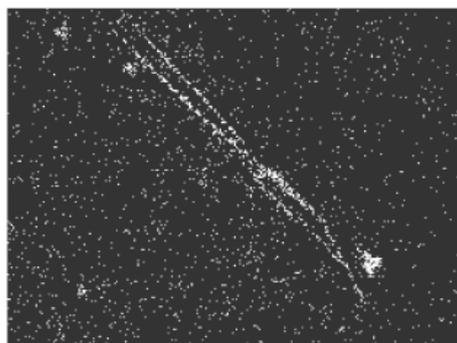


Figure 7 – Carte élémentaire du S dans la matrice de la biomasse (Thomson et al., 2001).

Des tests de « *toxicity characteristics leaching procedure* » (test de l'US-EPA qui consiste à mixer l'échantillon avec une solution acide) et des tests de relargage (dont un test d'une durée de 3 mois) sont réalisés sur les échantillons des colonnes.

Les résultats des tests de « *toxicity characteristics leaching procedure* » montrent que les métaux sont remobilisés, mais que le taux de relargage est très faible.

		Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)		
Metal	Total Conc. (mg/Kg)	RCRA Standard (mg/L)	Leachate Conc. (mg/L)	Fraction of Total Leached (%)
Arsenic	9.89	5.0	0.0327	7%
Selenium	1.14	0.16	0.0131	23%

Tableau 1 – Bilan du test de « *toxicity characteristics leaching procedure* » (Thomson et al., 2001).

Les résultats du test de relargage à long terme sont les suivants (Thomson et al., 2001) :

- au début du test, les métaux qui n'étaient pas totalement associés à la biomasse sont remobilisés facilement ;
- ensuite, le taux de relargage diminue pour se stabiliser ;
- au bout de trois mois, les concentrations en métaux remis en solution restent inférieures aux concentrations limites pour les eaux potables.

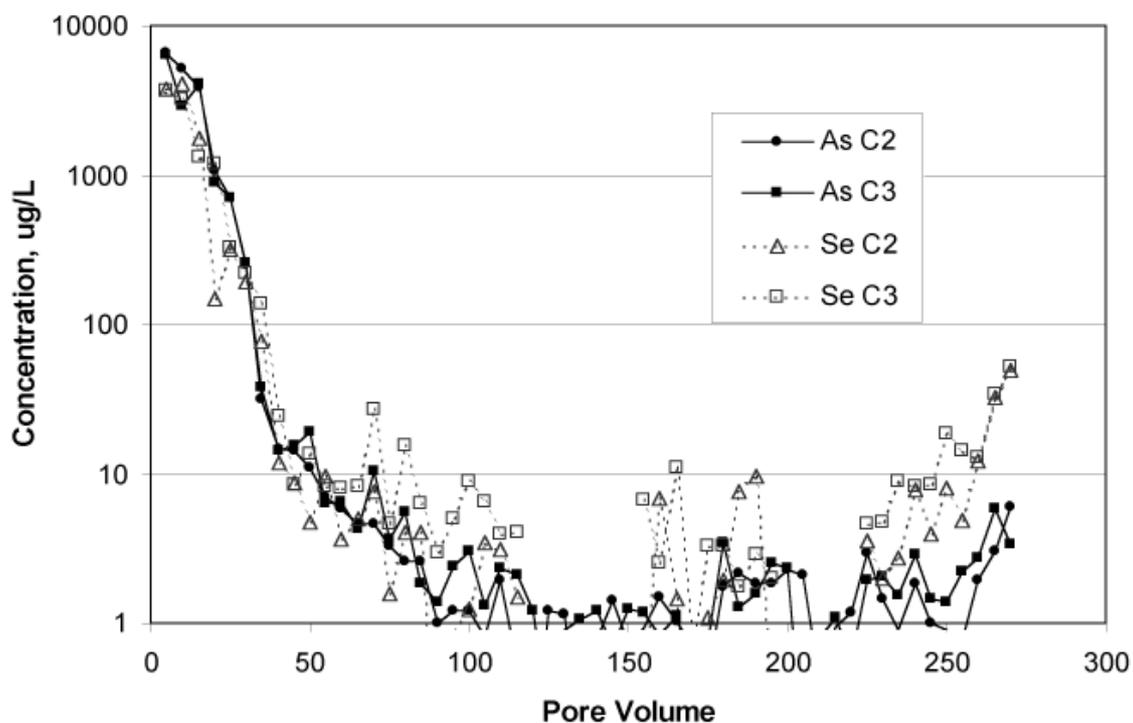


Figure 8 – Concentrations en métaux dans l'effluent du test de relargage à long terme (Thomson et al., 2001).

L'étude nous montre que la phase immobilisée n'est pas indéfiniment stable au cours du temps et produit des relargages de métaux. Toutefois, les concentrations en métaux dans les effluents restent toujours inférieures aux normes actuelles de potabilité.

***Essai sur site : Calcite, compost et limaille de fer
(Aznalcóllar, Espagne)***

En 1998, la rupture du bassin de décantation de la mine de zinc d’Aznalcóllar en Espagne (Andalousie) a entraîné une pollution de l’aquifère alluvial de la rivière Agrio.

Cette pollution se caractérise par des concentrations en cadmium, en zinc et en sulfates élevées dans l’aquifère et un pH acide (Tableau 1).

Site	Mine de zinc
Ville, pays	Aznalcóllar, Espagne
Date de mise en place	Octobre 2000
Type de tranchée	Funnel and Gate, site pilote
Réactif	Calcite, compost et limaille de fer
Longueur	120 m
Largeur	1,4 m
Profondeur	4 à 8 m de profondeur
Polluant	pH<4 - Zinc (15 mg/L) – Al (10 mg/L) – Cu (1 mg/L) – SO ₄ ²⁻ (1000 mg/L)

Tableau 1 – Description du site pilote d’Aznalcóllar (Espagne) pour le traitement d’une pollution acide par un mélange de compost, calcite et limaille de fer

Le traitement de la pollution par une BPR a été retenu. Les matériaux réactifs sélectionnés devant satisfaire les critères suivants :

- la mise en place de la BPR doit permettre de réguler l’acidité et d’éliminer les métaux lourds ;
- la concentration en sulfates dans les eaux doit être abaissée ;
- les matériaux réactifs choisis doivent être suffisamment perméables pour ne pas modifier les écoulements de l’aquifère ;
- la BPR doit être durable et effective sur plusieurs années. En d’autres termes, elle ne doit pas se colmater et le coût de la réalisation doit être raisonnable.

Les terrains au sein desquels la BPR doit être mise en place sont principalement constitués de sables limoneux entre 1 et 4 m et d’un gravier de dimensions variables comprises entre 6 et 8 m. Ce gravier constitue la base de l’aquifère. La présence de la pollution est indiquée par les faibles valeurs en pH dans les eaux souterraines (Figure 1).

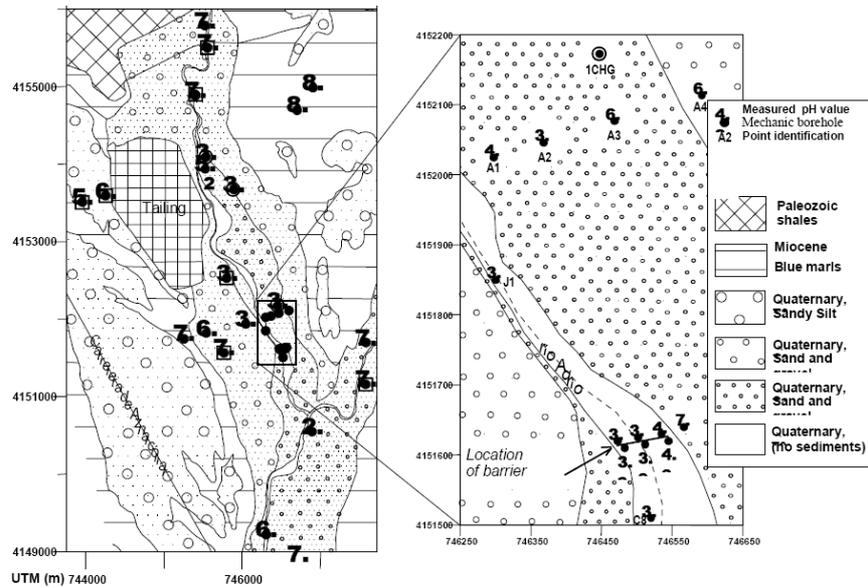


Figure 1 – Carte géologique de l'aquifère alluvial de la rivière Agrio et valeurs du pH dans les eaux souterraines (Carrera et al., 2001).

En septembre et octobre 2000, une BPR de type « *Funnel and Gate* », constituée de trois modules, a été construite (Figure 2). Les matériaux réactifs retenus pour le traitement des eaux souterraines sont de la calcite (diamètre 2 cm), du compost végétal (provenant de deux sources différentes) et de la limaille de fer (diamètre < 1mm) (Bolzicco et al., 2001). Le procédé recherché est la précipitation des métaux lourds sous forme de sulfures en favorisant l'activité biologique. Le rôle de la calcite est d'augmenter le pH de l'eau.

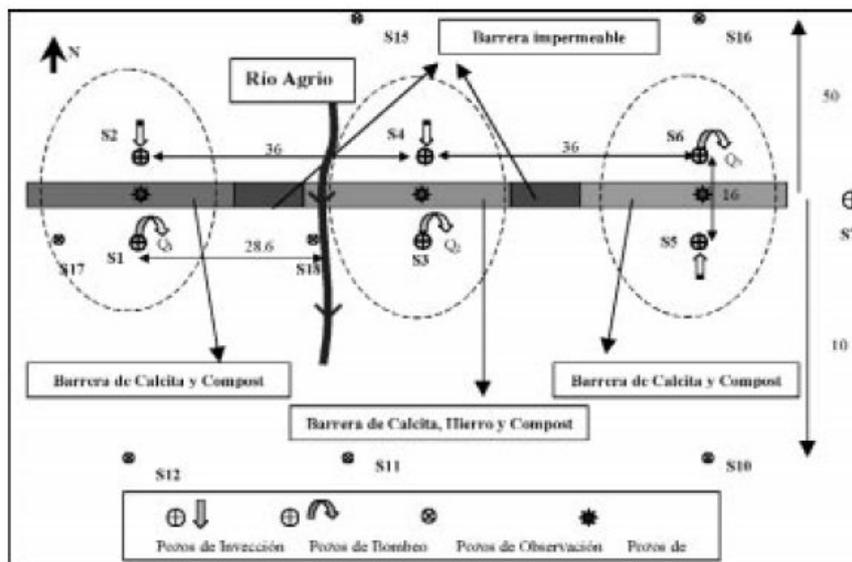


Figure 2 – Plan schématique de la BPR de type *Funnel and Gate* d'Aznalcóllar en Espagne (Bolzicco, 2001)

Les trois cellules réactives sont constituées d'un mélange de ces trois matériaux réactifs (calcite, compost, limaille de fer) dans des proportions différentes :

- la cellule à l'ouest, qui correspond à la rive droite, est composée d'un mélange de 50% de calcite et de 50% de compost-1 ;
- la cellule au centre est composée d'un mélange de 46% de calcite, 46% de compost-2 et de 8% en fer ;

- la cellule à l'est, qui correspond à la rive gauche, est composée de 66% de calcite et 33% de composte-2.

Le temps de séjour dans les cellules mises en place sur le site est de un à deux jours.

La longueur totale de la barrière est de 120 m. Chaque module de réactif s'étend sur une longueur de 30 m, et est séparé des autres par 10 m de matériaux inertes peu perméables. Ce type de barrière « *Funnel and Gate* » permet de réduire les quantités de réactifs utilisées et de faciliter l'interprétation des suivis (Bolzicco et al., 2001). L'épaisseur de la barrière est de 1,4 m. Le matériel réactif est ancré dans le socle marneux sur une hauteur de 0,5 m, et s'étend jusqu'à une profondeur de 0,8 m sous le niveau phréatique. En surface, la barrière est recouverte d'un matériau peu perméable, afin de limiter l'oxydation du matériel réactif.

Des piézomètres sont installés en amont, en aval et à l'intérieur de la barrière. Les piézomètres situés à l'intérieur de la barrière sont situés en limite amont et en limite aval de celle-ci afin d'étudier l'évolution géochimique des eaux au passage de la BPR (Figure 3).

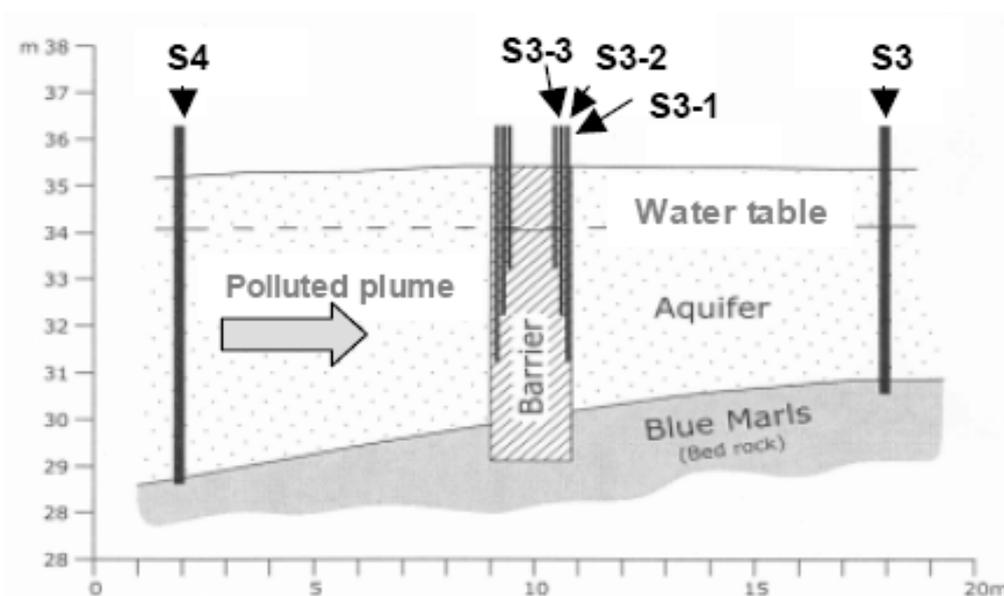


Figure 3 – Emplacement des piézomètres pour la cellule centrale (Gibert et al., 2004).

Le suivi des eaux souterraines durant une année (d'octobre 2000 à octobre 2001) montre que les cellules ont eu un effet différent sur les eaux souterraines (Bolzicco et al., 2001).

Les résultats mesurés pour la cellule ouest ne sont pas ceux attendus. Le pH n'a pas augmenté et la concentration en zinc n'a pas baissée. De plus la barrière s'est colmatée car le compost-1 contenait des argiles qui, au contact de l'eau, ont gonflé. La porosité a donc diminué. Ainsi, le compost-1 n'a pas fonctionné hydrauliquement comme prévu suite aux essais de laboratoire.

La cellule centrale a très bien fonctionné durant trois mois. Le pH a augmenté pour atteindre des valeurs de 6 et les concentrations en zinc ont diminué pour atteindre des concentrations admissibles (inférieures à 1,5 mg/L) (Figure 4). Après cette période, de fortes pluies ont provoqué l'inondation des terrasses alluviales et de certains piézomètres de suivi. Les campagnes postérieures à ces fortes pluies montrent une détérioration de l'activité de la barrière : les pH baissent et les concentrations en zinc augmentent.

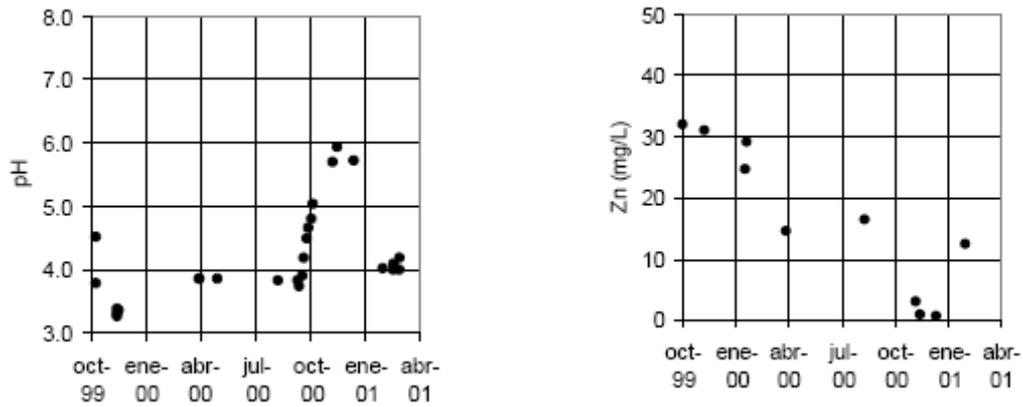


Figure 4 – Évolution de la concentration en Zn et du pH en aval de la cellule centrale (Carrera et al., 2001).

Différentes hypothèses sont émises pour expliquer cette perte d'efficacité pendant la période de hautes eaux : il est notamment possible que les écoulements aient été modifiés et aient contourné la barrière, ou que des sources de zinc aient été lessivées, ou bien que la barrière ait été colmatée par des particules fines (Bolzicco et al., 2001). Cependant, après cet épisode, en conditions hydrogéologiques normales, le fonctionnement de la cellule est redevenu efficace, ce qui élimine la dernière hypothèse.

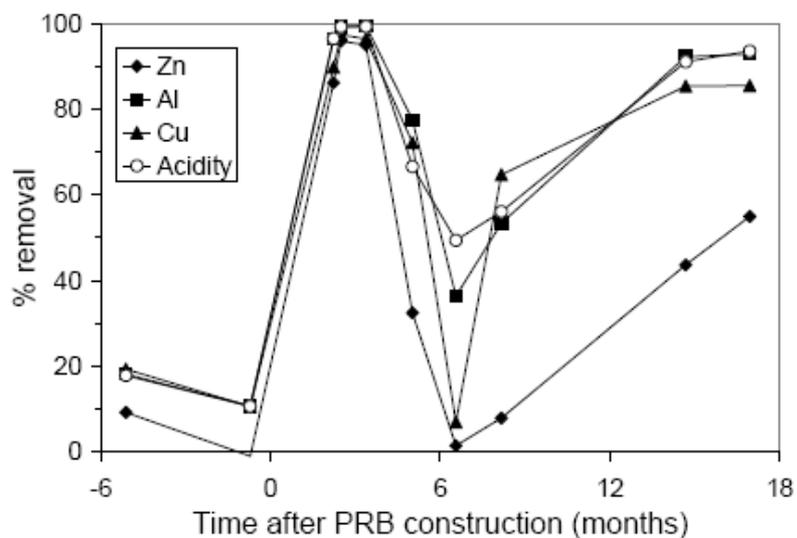


Figure 5 – Taux d'élimination des métaux dans les eaux souterraines en sortie de la cellule centrale (Gibert et al., 2004).

La cellule de la rive gauche fonctionne de manière équivalente à la cellule centrale.

Les résultats du suivi sur 18 mois montrent que les concentrations en sulfates sont identiques en amont et en aval de la barrière (Figure 6) et que l'activité bactérienne est faible. La fixation des métaux n'est donc pas liée à l'activité bactérienne.

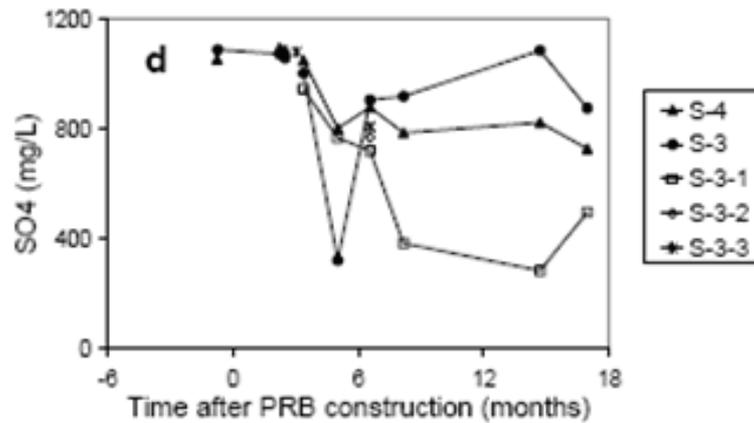


Figure 6 – Concentration en sulfates pour la cellule centrale au court du temps (Gibert et al., 2004).

Des essais en laboratoire sont réalisés sur une colonne remplie d'un mélange de porosité 0,35 composé d'un compost municipal et de calcite. L'eau testée est une eau synthétique reproduisant l'eau d'un drainage minier acide (Tableau 2). Le flux testé est supérieur à 0,5 m par jour (temps de résidence de 0,47 jour).

pH	Fe (II)	Zn	Cu	Al	SO ₄ ²⁻
2.80	10 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	10 m/L	1000 mg/L

Tableau 2 – Composition de l'eau testée (d'après Gibert et al., 2004).

Les résultats montrent que l'acidité est neutralisée et que les métaux sont fixés par la colonne, mais peu de sulfures métalliques sont précipités.

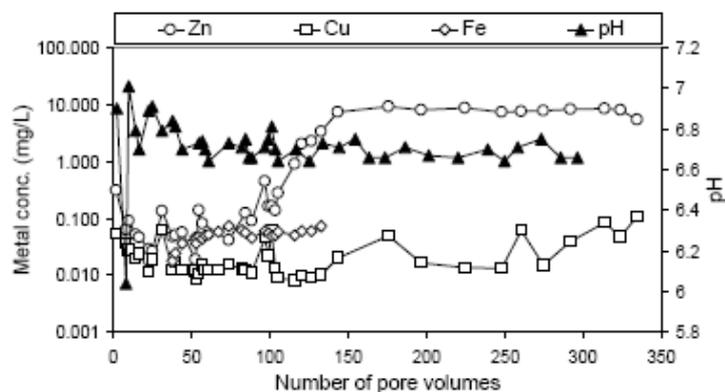


Figure 7 – Concentrations en métaux et pH en sortie de colonne (Gibert et al., 2004).

La fixation des métaux est principalement liée à la précipitation d'oxyhydroxydes métalliques, à la co-précipitation avec des phases secondaires et à l'adsorption sur les surfaces du compost. Les deux derniers mécanismes sont principalement significatifs pour le zinc. Il est estimé qu'avant la saturation du compost, 60% du zinc est fixé par co-précipitation avec le fer et les oxyhydroxydes d'aluminium et que 40% du zinc est fixé par adsorption sur le compost (Figure 8).

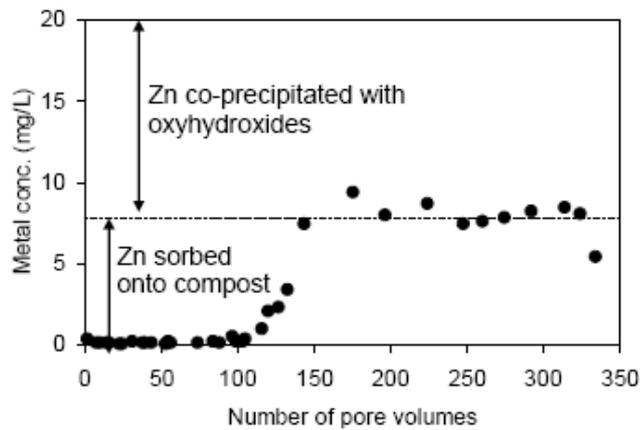


Figure 8 – Contribution de l'élimination du zinc par co-précipitation avec le fer et les oxyhydroxydes d'aluminium et adsorption sur le compost (Gibert et al., 2004).

Le suivi de la BPR sur 18 mois et les tests au laboratoire sur le compost permettent de conclure les points suivants (Gibert, 2004) :

- le compost utilisé dans la BPR et celui utilisé dans la colonne ne sont pas de bons milieux nutritifs pour le développement des bactéries sulfato-réductrices ;
- la neutralisation de l'acidité dans la BPR et dans la colonne est liée à la dissolution de la calcite. Cette neutralisation est moins efficace dans la BPR car la taille des grains est plus élevée (surface réactive plus faible) et une partie des eaux souterraines contourne la BPR ;
- dans la BPR, l'efficacité de fixation de l'aluminium est liée au pH. Le taux de fixation augmente lorsque le pH atteint la valeur de 5 (précipitation sous forme d'oxyhydroxydes).

Il a été estimé qu'après 6 mois de fonctionnement de la barrière, le compost est saturé et que la fixation du zinc est uniquement liée à la co-précipitation. Avant la saturation du compost, l'adsorption du zinc sur le compost est le mécanisme dominant de la dépollution des eaux.

Essai sur site : milieux réactifs organiques associés à de la calcite ou à des stériles de chaudière (Shilbottle, Grande Bretagne)

La pollution étudiée est un drainage minier acide provenant d'un terril d'ancienne houillère, située à Shilbottle, au Nord-Est de l'Angleterre. La technique de dépollution retenue est la mise en place d'une BPR. Cette technique a été sélectionnée car elle ne nécessite pas l'acquisition d'une grande surface de terrain (Bowden et al., 2005).

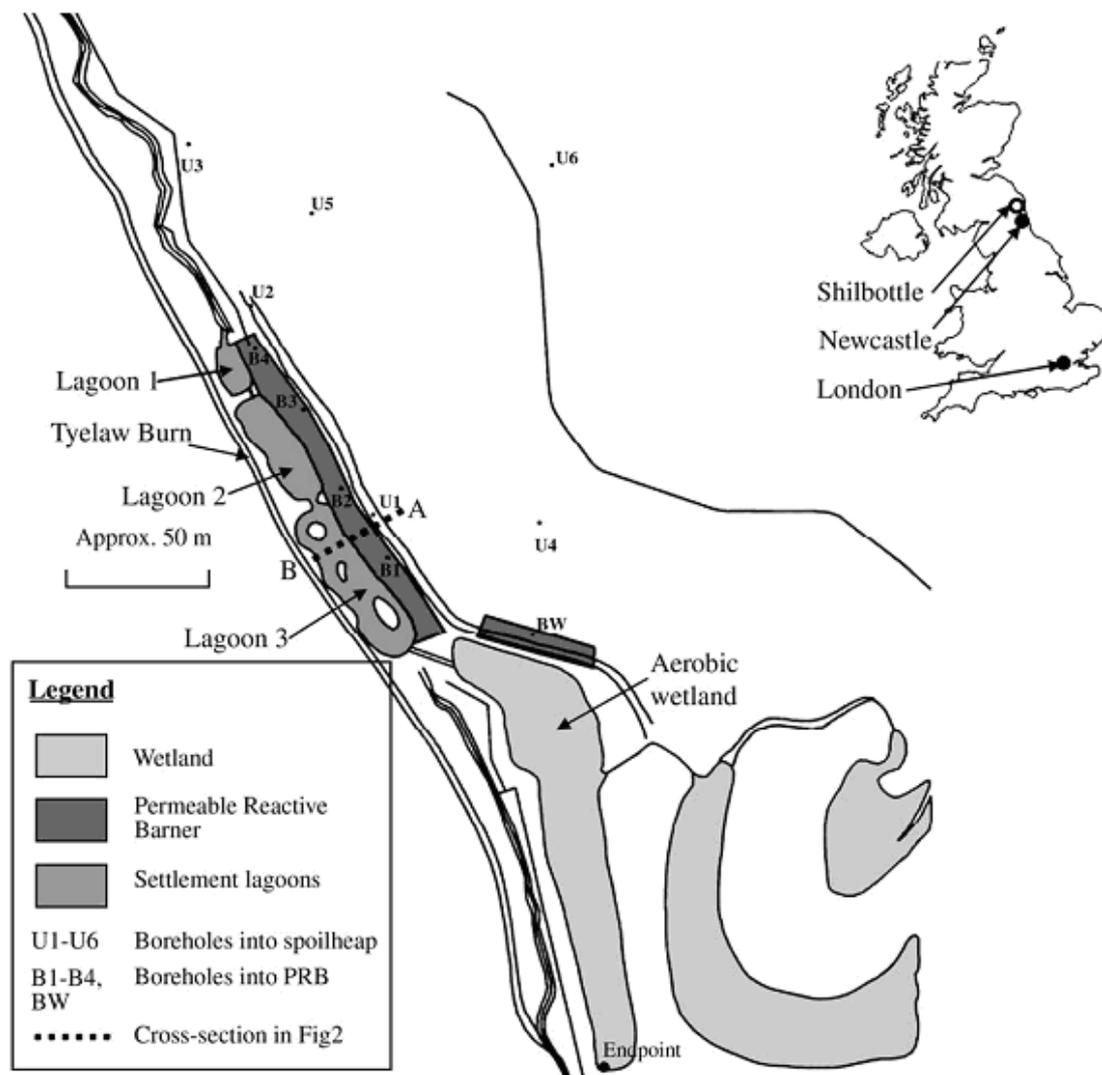


Figure 1 – Site de Shilbottle (Jarvis et al., 2005).

Dans l'aquifère, les concentrations en fer, en aluminium et en manganèse sont élevées et le pH est acide (Tableau 1).

	GW9	GW10	GW11
pH	4.17	3.55	3.29
Acidity (mg/L as CaCO ₃)	3322	2534	1360
Fe (mg/L)	688	452	278
Mn (mg/L)	238	181	165
Al (mg/L)	298	249	97
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	11176	9288	6334

Tableau 1 – Concentrations dans les eaux souterraines avant l'installation de la BPR (Jarvis et al., 2005).

Le terril est implanté sur une couche argileuse de sédiments glaciaires qui fournit une base imperméable à la nappe. La BPR est ancrée dans ce socle imperméable sur 0,5 m. Elle est construite en deux sections rectilignes de manière à intercepter les flux issus du terril, une première section de 140 m de long et une seconde section de 30 m de long (Figure 1).

Site	Ancienne Houillère
Ville, pays	Shilbottle, Northumberland, Grande Bretagne
Date de mise en place	2002
Type de tranchée	Mur continu
Réactif	Purin, compost et calcite ou stérile de chaudière
Longueur	170 m
Largeur	2 m
Profondeur	3 m de profondeur
Polluant	pH=4 - Fer (700 mg/L) – Mg (240 mg/L) – Al (300 mg/L)

Tableau 2 – Description de la BPR de l'ancienne houillère de Shilbottle (Grande Bretagne) pour le traitement d'une pollution acide par un mélange de compost, purin et calcite ou stériles de chaudière.

La première section de la barrière est conçue pour drainer l'eau vers une zone humide (Système « Wetland ») déjà en place au sud de la barrière pour traiter la pollution. La conception de la barrière favorise l'écoulement de l'eau souterraine longitudinalement dans la BPR pour une partie et transversalement pour l'autre partie de la BPR. Cette configuration permet d'obtenir un temps de séjour plus important et donc une plus grande efficacité.

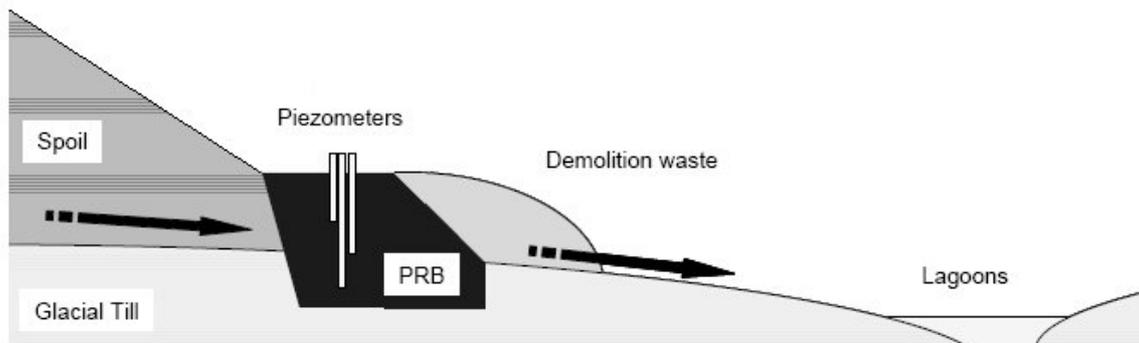


Figure 2 – Coupe schématique de l'emplacement de la BPR à la base du terril, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005).

Le traitement du drainage minier acide par la BPR est basé sur la réduction des sulfates en sulfures et la précipitation des métaux sous la forme de sulfures métalliques. Ce mécanisme est anaérobique et nécessite une source d'énergie pour le développement des bactéries sulfato-réductrices (Bowden et al., 2005).

Le milieu réactif retenu est composé de trois matériaux : 25% de purin de cheval, 25% de compost et 50% d'agrégats. Trois types d'agrégats sont utilisés (Figure 3) :

I : particules de calcite d'environ 10 mm de diamètre (plus grande surface active que la calcite de 20 mm) ;

II : particules de calcite de 20 mm de diamètre;

III : blast furnace slag (laitier de haut fourneau, moins cher que la calcite et bonne capacité de neutralisation acide).

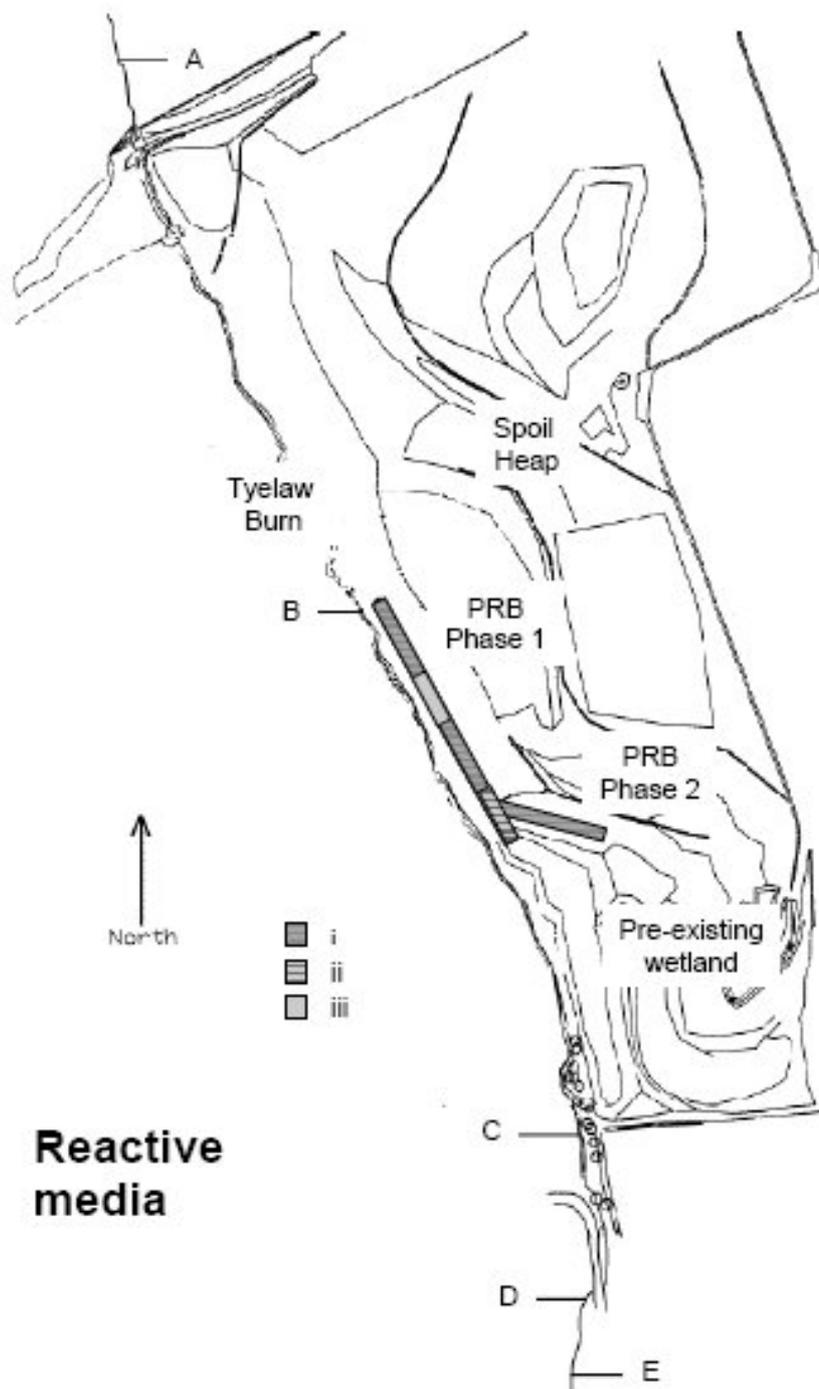


Figure 3 – Emplacement des deux tronçons de BPR et des trois milieux réactifs, site de Shilbottle (Bowden et al., 2005)

Les matériaux organiques favorisent le développement et l'activité des bactéries sulfato-réductrices qui permettent les réactions suivantes :

- $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$: consommation des protons (H^+), permettant l'augmentation du pH ;
- $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$: augmentation de l'alcalinité ;
- $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^- + \text{MS} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$: précipitation des métaux (M^{2+} représente un métal divalent).

La calcite et le laitier de haut fourneau permettent l'augmentation du pH via la réaction suivante :

- A $\text{pH} < 5$, $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$: consommation des protons (H^+), permettant l'augmentation du pH

ce qui favorise la réaction ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) vers la production de HCO_3^- , augmentant ainsi l'alcalinité.

Après deux ans de suivi, les résultats indiquent que la BPR est efficace pour la dépollution des métaux et le relèvement du pH. Les graphiques ci-dessous représentent les concentrations en entrée et en sortie de la BPR et l'évolution du taux de dépollution de certains métaux.

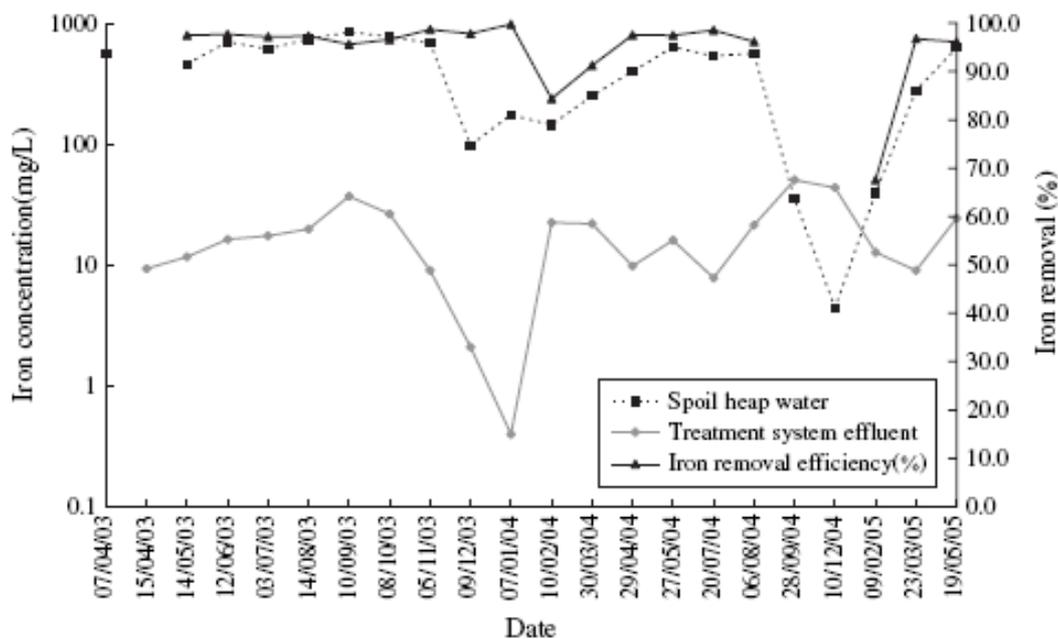


Figure 4 – Concentrations en fer au point U1 (Spoil heap water) et en sortie de traitement ; pourcentage de dépollution pour le fer (Jarvis et al., 2005).

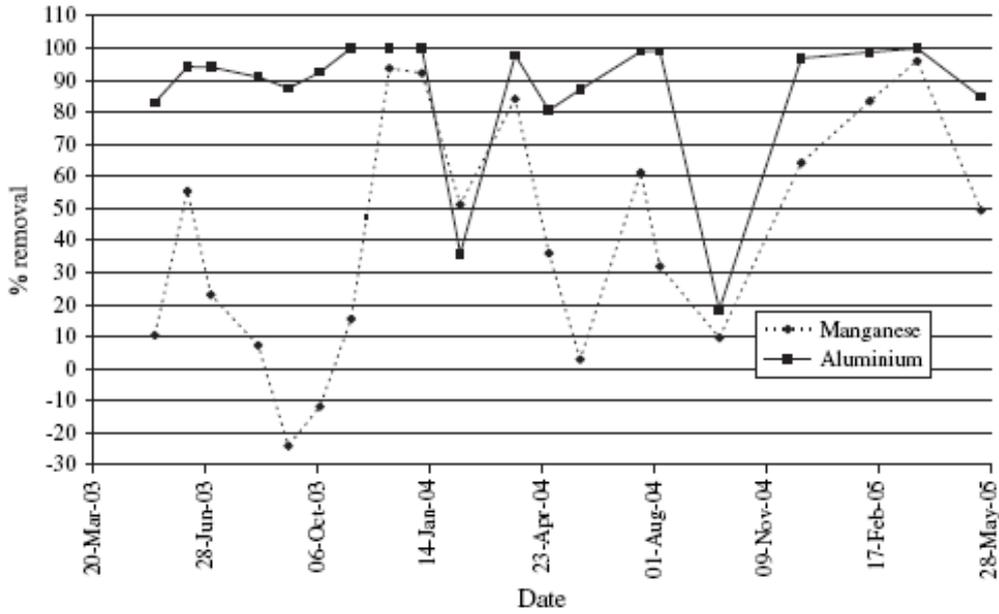


Figure 5 – Pourcentage de dépollution pour le manganèse et l'aluminium (Jarvis et al., 2005).

Le pH augmente en moyenne de 4 à 6 dans la BPR, pour redescendre aux alentours de 5 en sortie. Cette diminution en sortie est expliquée par la formation moindre de HCO_3^- , ce qui influence le pH.

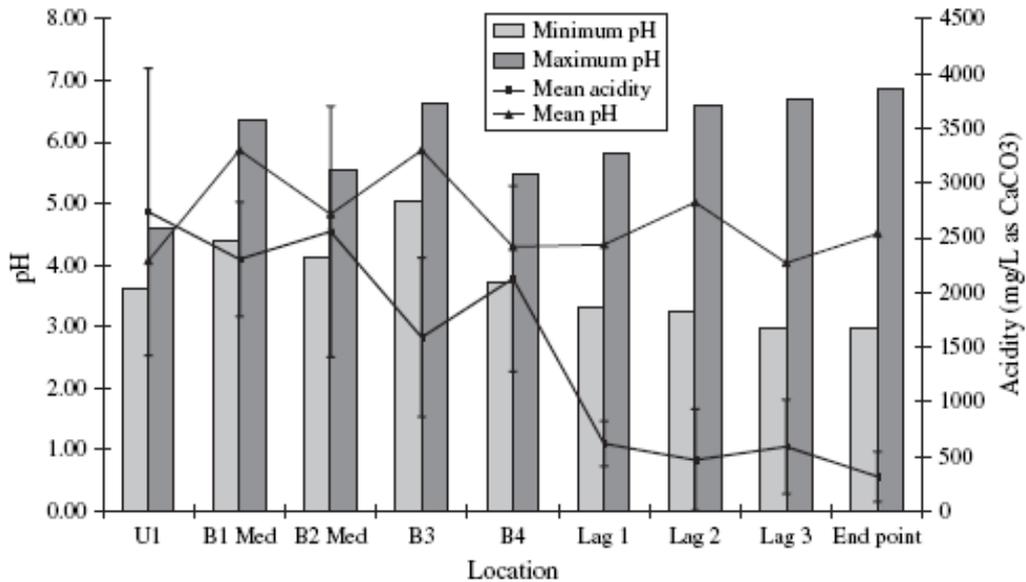


Figure 6 – Evolution du pH et de l'acidité entre l'amont et l'aval de la BPR (points d'analyse indiqués dans la Figure 1) (Jarvis et al., 2005).

La barrière mise en œuvre a permis de diminuer les concentrations en manganèse et en zinc dans les eaux avec des taux d'élimination moyens de 52 % et 78 % respectivement pendant plus de 3 ans. Ces métaux sont généralement difficiles à éliminer lorsque les concentrations en fer sont élevées, comme c'est le cas sur le site de Shilbottle.

Le Tableau 3 présente les taux d'élimination obtenus pour les principaux polluants.

	Percentage Removal	
	Lagoon 2	Wetland Discharge
Fe	82	96
Mn	41	52
SO4	48	59
Al	85	88
Ni	60	71
Zn	71	78

Tableau 3 – Taux d'élimination des polluants (Bowden et al., 2005).

Le suivi des eaux souterraines autour de la BPR montre qu'une partie des eaux court-circuite la barrière actuelle et n'est pas traitée. Il a donc été prévu de mettre en place un troisième tronçon de BPR pour que l'ensemble des eaux souterraines soit intercepté (BRP phase 2 sur le Figure 3).

Le cas du site de Shilbottle est l'exemple d'un traitement d'un drainage minier acide par BPR à l'aide de matériaux originaux et à faibles coûts.