

# Les méthodes de traçages pour étudier la migration des polluants dans les sols industriels

La base de données BASOL a recensé 4 000 sites et sols pollués par les activités industrielles en France, un inventaire qui appelle l'intervention des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Élaborer des études de risque, définir des objectifs de réhabilitation, effectuer des choix techniques, suppose de connaître préalablement les mécanismes de propagation des polluants dans les sols.

Parmi les sites recensés par BASOL<sup>(1)</sup>, dont certains "orphelins" c'est-à-dire à l'abandon, la pollution des sols s'origine dans des contaminations anciennes et de toutes natures : **métaux lourds**, **hydrocarbures**, **solvants halogénés**... Intervenir suppose donc de connaître préalablement les mécanismes de propagation de ces polluants dans les sols afin d'élaborer des études de risques, de définir des objectifs de réhabilitation et des choix techniques mais aussi d'améliorer les méthodes de dépollution. Dans le contexte d'un site industriel toujours en activité, celui des centrales nucléaires en particulier, un enjeu environnemental important consiste à pouvoir répondre à une série de questions rapidement et avec précision : quand, où et dans quelle proportion, une contamination répandue accidentellement à la surface d'un sol peut-elle atteindre la nappe aquifère ? Il s'agit là d'un point clé des études d'impact.

De plus, la prise de conscience des risques industriels par la société civile et les pouvoirs publics conduit également à se préoccuper préventivement de l'impact des produits issus des technologies émergentes sur la santé et sur l'environnement. Il s'agit notamment des nanomatériaux manufacturés (**nanotubes de carbone**, nanoparticules d'**argent** ou de titane, etc.) dont la production connaît aujourd'hui d'importants développements. Par exemple, l'étude du transport des nanomatériaux par l'eau de ruissellement et par l'infiltration d'eau dans les sols permet de savoir si cette voie de transfert conduit à la contamination des eaux de surface ou des eaux souterraines et donc, si les études de risques doivent prendre en compte cette voie d'exposition.

## La zone non saturée (ZNS) au cœur de la problématique des pollutions industrielles

Exposée en première ligne aux pollutions d'origine industrielle, urbaine ou agricole, la zone superficielle du sol joue un rôle central dans leur redistribution vers la **biosphère**, l'**atmosphère** et l'**hydrosphère**. Dans le



Les traceurs fluorescents utilisés en hydrologie (rhodamine, fluorescéine, amino-G acide) sont présents au cœur des nanotraceurs.

cadre d'études de risques ou d'actions de remédiation, il demeure donc d'un intérêt majeur de disposer d'une méthodologie d'identification des mécanismes de transfert de polluants dans cette partie du sol située entre la surface et la nappe aquifère que l'on nomme **Zone non saturée (ZNS)**. Celle-ci se définit schématiquement comme un système triphasique. La phase solide, constituée de matériaux minéraux et organiques naturels, s'assimile à un milieu poreux. Dans cette zone, les pores étant remplis d'eau et d'air, les polluants migrent dans le réseau poral, entraînés par les phases liquide et gazeuse mobiles. En réalité, la migration des contaminants dans cette zone procède de mécanismes physiques, chimiques et biologiques interdépendants

(1) Actualisé en continu, BASOL est consultable sur le site du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire : <http://basol.environnement.gouv.fr/faq.htm>.

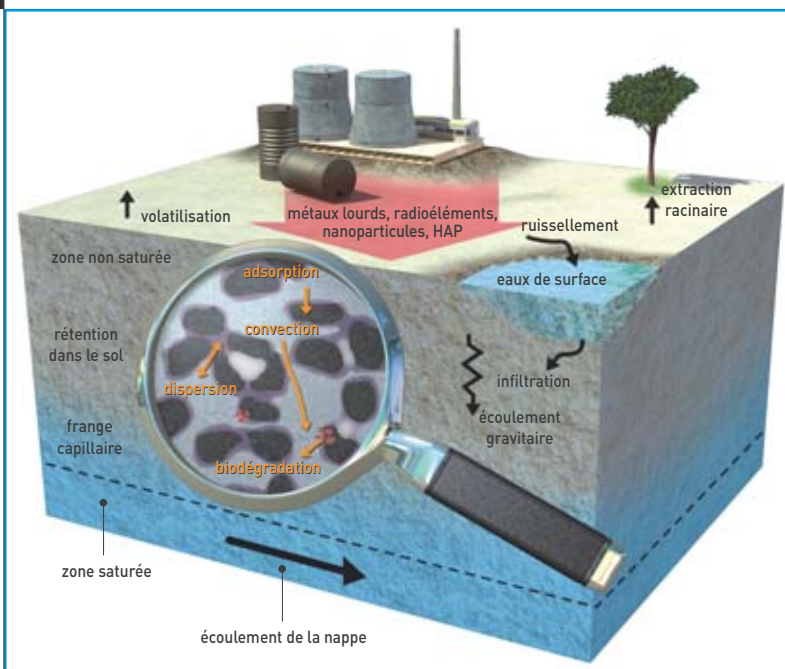


Figure 1. Dynamique des polluants dans les sols.

(figure 1) : il s'agit de la diffusion, de la **convection** due à l'écoulement de l'eau, de la **sorption** sur phase solide, de la volatilisation, de la biodégradation, de la bio-assimilation. Ces différents mécanismes dépendent non seulement de la nature des contaminants et de leur forme chimique mais aussi, en grande partie, des caractéristiques hydrodynamiques et **géochimiques** du sous-sol. La ZNS s'avère donc une zone de nature et de structure très hétérogènes, soumise à des conditions aux limites non stationnaires du fait des variations quotidiennes des conditions atmosphériques. Ces caractéristiques dépendent, non linéairement, de l'état hydrique, tout en étant spatialement et temporellement variables, ce qui complique considérablement les tentatives de description mathématique des mécanismes de transfert.

### Une démarche expérimentale à échelle d'observation variable

Quand la description exhaustive des mécanismes de transport de contaminants à l'échelle de la ZNS toute entière est impossible, une approche phénoménologique globale la remplace, s'appuyant expérimentalement sur les méthodes de traçages (voir encadré). En effet, les expériences de traçages, mises en œuvre



Mise en œuvre de traçage sur le terrain : enregistrement du signal de fluorescence dans les piézomètres.

dans les dispositifs expérimentaux dédiés, permettent d'étudier séparément les mécanismes, de les hiérarchiser, de se rapprocher progressivement des conditions de terrain et ainsi d'obtenir des lois de passage d'une échelle d'observation à une autre. Cette démarche vise à minimiser les difficultés d'expérimentation tout en conservant un caractère prédictif satisfaisant sur le devenir d'une éventuelle pollution à l'échelle de la ZNS (figure 2). Il s'agit d'une approche née de la confrontation avec l'expérimentation de terrain : les conditions aux limites ne sont pas maîtrisées et les sols en place présentent une hétérogénéité compliquant l'acquisition de paramètres pertinents ainsi que l'interprétation des résultats.

Par ailleurs, les temps de transfert des contaminants retenus par la phase solide du sol s'avèrent parfois incompatibles avec les contraintes d'une étude, à court terme. Une partie de l'étude du transfert des contaminants réactifs s'effectue alors en laboratoire, ce qui assure une maîtrise supérieure des conditions expérimentales tout en limitant les échelles temporelles et spatiales d'investigation. Reste alors à choisir une ou plusieurs échelles d'investigation réduites en laboratoire et à tester l'extrapolation des résultats par la **modélisation** numérique. Néanmoins, l'expérimentation de terrain demeure incontournable pour la détermination de certains paramètres dépendants de l'échelle de mesure comme le coefficient de dispersion hydrodynamique ou la **conductivité hydraulique** du sol en place.

### Caractérisation, à grande échelle, des spécificités hydrodynamiques du sol

Sous forme dissoute ou particulaire, tous les contaminants sont transportés dans le réseau poral par l'eau. D'où l'importance de comprendre et de décrire l'écoulement de l'eau dans le sol à l'échelle du problème. En effet, même si les mesures sur échantillons de sol, en conditions statiques, restent indispensables notamment pour quantifier la rétention des polluants sur les phases solides, la validité des résultats obtenus peut se trouver mise en question sur le terrain, en conditions hydrodynamiques transitoires et non uniformes. C'est notamment le cas lorsque des écoulements préférentiels existent créant, dans le sol ou la nappe aquifère, des chenaux de circulation rapide. Localement, l'hypothèse d'équilibre **thermo-**

## Qu'est ce qu'un traceur ?

Un traceur se définit comme étant un élément représentatif d'une population (un gaz, une **molécule** en solution, une particule...) dont une propriété se trouve quantitativement détectable (**radioactivité, conductivité, fluorescence...**). Présent en très faible proportion dans la population à suivre, il ne perturbe pas le mouvement de la matière. Dans l'environnement, les concentrations de traceurs se mesurent à l'entrée (fonction d'entrée) et à la sortie (courbes de percée) d'un système constitué, par exemple, d'une portion d'aquifère, de sol, d'atmosphère ou un plan d'eau. Elles permettent de quantifier le comportement de ce système en termes de bilan de masse, temps de séjour et dispersion de la matière transportée (eau, polluant, gaz, particules). On obtient ainsi la fonction de transfert du système.

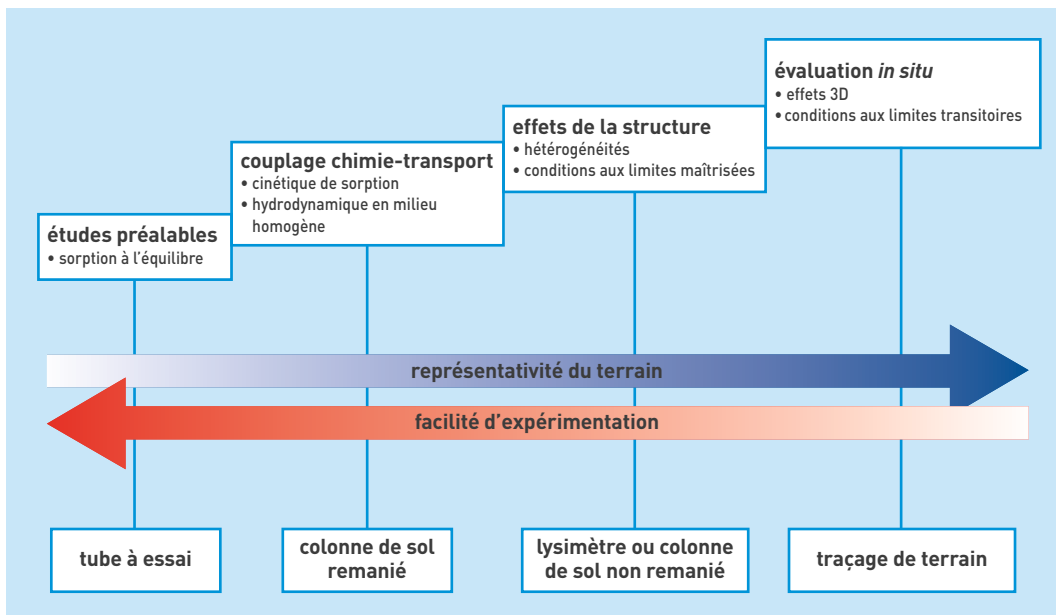


Figure 2. Les différentes échelles d'observation et les dispositifs expérimentaux correspondants, en relation avec les phénomènes qu'ils permettent d'étudier.



Mise en œuvre de l'infiltromètre Transat sur le site du CEA M27.

**dynamique** ne se vérifie pas et la réactivité du sol apparaît plus faible.

Par ailleurs, en raison de la structure hétérogène du sol, les paramètres qui permettent de décrire l'écoulement d'eau dans la ZNS dépendent de l'échelle de mesure. Par exemple, les mesures de conductivité hydraulique, réalisées sur site à petite échelle (quelques cm), montrent une très grande variabilité spatiale de ce paramètre. Il arrive donc de mettre en évidence des variations d'un ordre de grandeur pour des points de mesure distants de moins d'un mètre. Or, cette variabilité ne se détecte pas nécessairement à l'échelle supérieure. À l'échelle des problèmes de pollutions industrielles abordés ici (typiquement de l'ordre de la dizaine de m<sup>3</sup>), cette hétérogénéité marquée de la ZNS se traduit, dans les modélisations, par une large disparité des temps d'apparition des polluants et des concentrations maximales atteintes dans la nappe. Afin d'affiner le caractère prédictif des modélisations, il faut donc impérativement mesurer les caractéristiques hydrodynamiques de la ZNS à une échelle pertinente. La méthode développée à cet effet dans le cadre d'un projet de l'Agence nationale de la recherche (ANR/Transat) permet de déterminer le temps d'arrivée et la dispersion d'une pollution ponctuelle, répandue en surface jusqu'à l'aquifère sous-jacent. Son principe repose sur l'injection d'un traceur fluorescent ou chimique de l'eau

infiltrée dans le sol sous une charge constante, à l'aide d'un **infiltromètre**, simple anneau de grande dimension (figure 3). Il s'agit là d'une méthode opérationnelle susceptible d'être mise en œuvre par des bureaux d'études.

Les caractéristiques et la fonction de transfert du milieu poreux insaturé s'obtiennent, pour un volume de sol concerné par le traçage de l'ordre de plusieurs m<sup>3</sup>, en s'affranchissant de la variabilité spatiale détectée à petite échelle. L'utilisation de l'infiltromètre permet d'obtenir une mesure directe et simple du temps de séjour de l'eau dans la ZNS, de fournir des résultats à l'échelle du problème mais aussi d'ajuster les paramètres des **modèles** numériques décrivant le comportement des polluants entre la surface du sol et la nappe.

### Interaction des polluants entre eux : le cas des pollutions mixtes

Dans un contexte industriel, les sols pollués présentent généralement des contaminations couplant à la fois des métaux lourds et des **composés organiques**

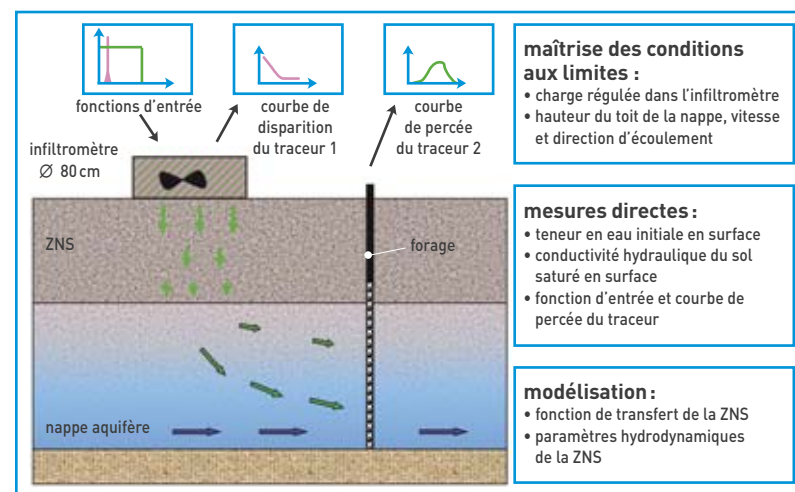


Figure 3. Principe du dispositif expérimental Transat. Détermination des caractéristiques hydrodynamiques de la ZNS.



Injection de nanotraceurs fluorescents dans une colonne de sol.

(solvants, hydrocarbures, tensioactifs, détergents...). Ces polluants réagissent non seulement avec le milieu hôte mais également entre eux et peuvent se comporter différemment en présence les uns des autres. Par exemple, l'influence du **catéchol**, un produit de dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) très soluble dans l'eau, a été mise en évidence sur le transport du **cobalt** en colonne de laboratoire. Des expériences de sorption du cobalt ont été réalisées sur des échantillons de sols industriels pollués, ou non, par du catéchol, ainsi que des essais de percolation en colonne de sol. Les profils de répartition du cobalt **adsorbé** sur le sol de la colonne ont ensuite été mesurés à l'aide d'un **banc gammamétrique** capable de détecter, à distance, la présence de <sup>57</sup>Co utilisé comme traceur **radioactif** dans le sol (figure 4). Le cobalt, jusqu'alors pratiquement immobilisé dans ce sol, va se déplacer sous l'effet de l'in-

Figure 4. Évolution des profils de concentration de cobalt dans une colonne de sol pollué avant et après injection de catéchol dans la solution de percolation.

jection de catéchol dissous, prouvant que ce composé peut remobiliser partiellement le cobalt fixé sur les phases solides en le **complexant**.

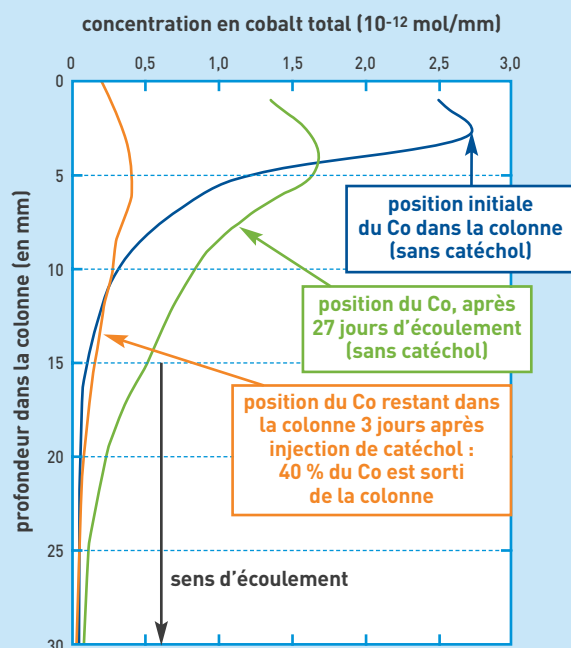
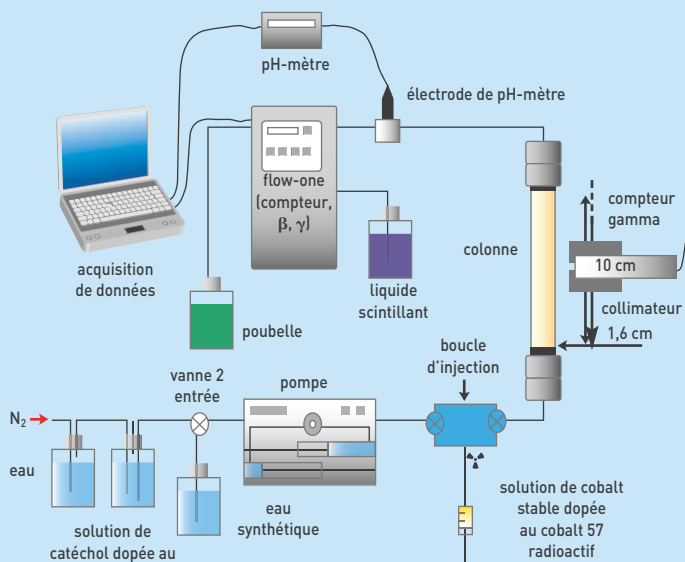
Cette étude se poursuit actuellement sur d'autres composés organiques comme le **naphthalène**. Elle vise la prise en compte de l'impact d'une pollution organique, simultanée ou décalée dans le temps, sur la mobilité des métaux dans le contexte de l'évaluation opérationnelle des risques. En effet, jusqu'à présent, les études de risques n'étaient réalisées que pour les polluants pris individuellement. La question sous-jacente reste donc de savoir si cette approche s'avère, *a priori*, la plus pénalisante vis-à-vis du transfert des polluants.

### Des nanotraceurs pour l'étude du transport colloïdal

Les milieux poreux naturels, comme les sols ou les aquifères, contiennent des particules **colloïdales** naturelles (< 1  $\mu\text{m}$ ). Selon les conditions hydriques et géochimiques, celles-ci peuvent être transportées par l'eau. Du fait de leur surface spécifique élevée et de leur petite taille, ces colloïdes naturels développent une forte réactivité et une mobilité supposée importante, dans le réseau poral; ils peuvent agir comme des vecteurs de dispersion d'éventuelles substances polluantes fixées à leur surface. Certaines particules colloïdales comme les virus, les bactéries pathogènes ou certaines **macromolécules** organiques (pesticides, herbicides) sont également susceptibles de présenter, en elles-mêmes, un risque pour l'environnement et la santé. Le transport colloïdal peut donc contribuer à la dissémination rapide de polluants dans les sols et les eaux souterraines.

Toutefois, les processus de dépôt et d'agrégation limitent fortement la mobilité des colloïdes dans les milieux poreux. L'existence d'un transport par l'eau de colloïdes dans les milieux poreux naturels dépend de différents facteurs comme la géométrie de l'espace poral, la dynamique de l'écoulement, la composition chimique des phases minérales constitutives du sol,

schéma de montage expérimental du banc gammamétrique



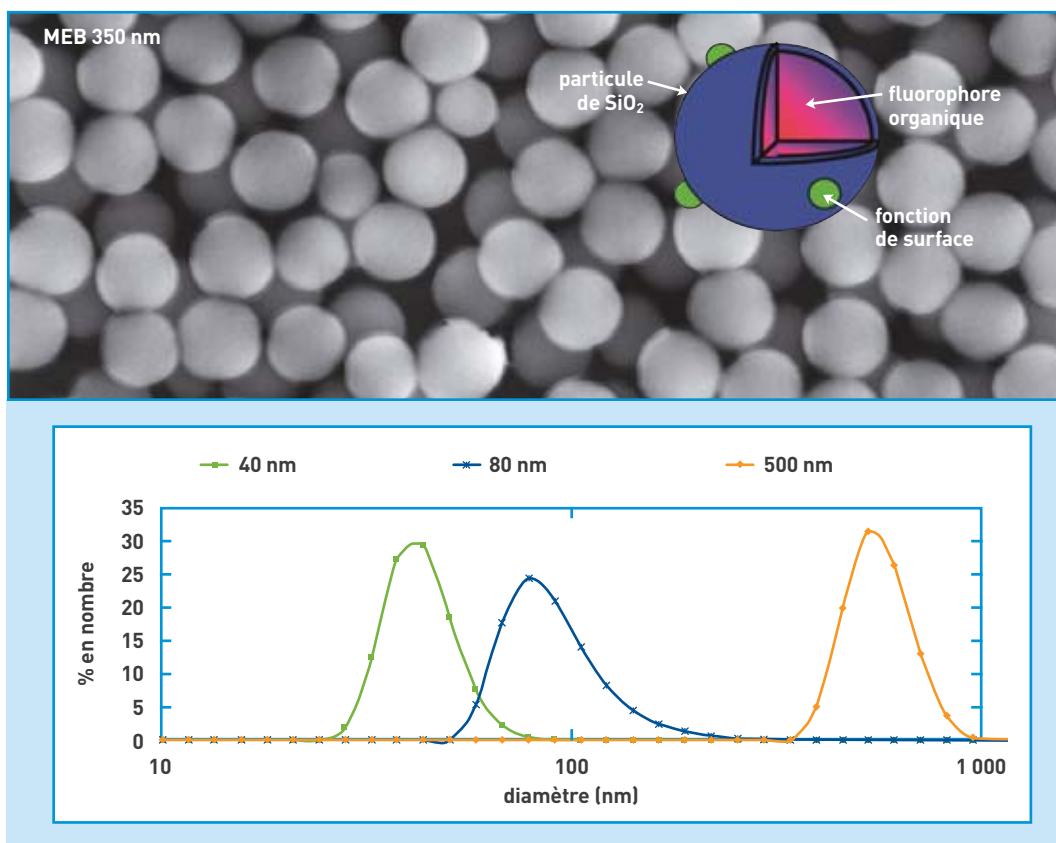


Figure 5. Synthèse de nanotraceurs de SiO<sub>2</sub> marqués RBITC (Rhodamine B Isothiocyanate) ou FITC (Fluorescéine Isothiocyanate). Distributions de tailles des nanotraceurs obtenues par DLS (dynamic light scattering).

la composition de la solution du sol, la nature et de la taille des particules colloïdales. Ces mécanismes valent également pour les nanoparticules manufacturées (nanotubes de carbone, oxydes métalliques, nanocristaux...) dont on se demande si le transport par l'eau dans les sols et les aquifères ne constituerait pas une voie d'exposition devant être prise en compte dans les études de risques.

Comme souvent dans l'étude de mécanismes multifactoriels, le recours aux traceurs permet d'apporter des réponses rapides aux questions posées tout en faisant progresser la connaissance. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules fluorescentes, baptisées nanotraceurs, permet d'étudier sélectivement l'influence des propriétés des colloïdes sur leur mobilité dans les milieux poreux naturels (figure 5). Il s'agit de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> fabriquées à partir d'un procédé sol-gel contenant un fluorophore organique et dont on peut moduler la taille (de 20 à 1 000 nm environ) ainsi que les propriétés de surface par le greffage de groupes fonctionnels. Ces nanotraceurs s'utilisent en laboratoire pour des expériences de traçages en colonnes de sol avec différentes conditions d'écoulement.

La mise en œuvre de nanotraceurs de tailles différentes a permis de fournir, pour l'aquifère d'un site test, les paramètres clés du modèle de transport de colloïdes, comme le taux de dépôt irréversible. Il apparaît qu'au-delà de 300 nm, le taux de dépôt irréversible devient indépendant de la taille de la particule colloïdale. En deçà de 100 nm, dans les conditions expérimentales testées, les particules ne se déposent pas dans le milieu poreux et se déplacent à la même vitesse que l'eau. Par ailleurs, la comparaison entre les taux de dépôts irréversibles mesurés, et ceux prévus par les théories classiques de la filtration, mon-

tre que ces théories ne présentent aucun caractère prédictif dans les milieux naturels: ce qui justifie d'autant plus le recours aux traceurs.

### Des radionucléides aux nanoparticules

La problématique du transport colloïdal concerne aussi bien le transport facilité de radionucléides ou de métaux lourds adsorbés sur les colloïdes naturels du sol que la migration des nanoparticules manufacturées. Dans ce contexte, l'utilisation des nanotraceurs paraît donc prometteuse. Elle permettrait, à la fois, d'apporter des réponses rapides sur le risque de transport des nanoparticules dans les eaux souterraines mais aussi de progresser dans la connaissance des mécanismes multifactoriels parfois mal décrits.

Aujourd'hui, la communauté scientifique, et notamment les biologistes, souhaitent disposer de traceurs représentatifs capables de quantifier les interactions entre les nanoparticules et le vivant. Il s'agirait de répondre aux nombreuses questions soulevées à propos de l'étanchéité des barrières cellulaires vis-à-vis des nanoparticules. Dans un proche avenir, l'enjeu sera de développer des outils de traçage fiables, permettant de distinguer les différentes voies de transfert des nanoparticules. Il s'agit d'un enjeu propre à prendre la relève, dans la continuité, de tout ce qui a été fait dans le domaine des méthodes de traçages.

> **Véronique Barthès** et **Stéphanie Szenknect**

Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et des nanomatériaux (Liten)  
Direction de la recherche technologique  
CEA Centre de Grenoble