

Unité d'enseignement: UEM 2.1

Matière 3: Traitement des Sols pollués

VHS: 22h30 (Cours : 1h30)

Crédits: 2

Coefficient : 1

Objectifs de l'enseignement:

Les sites pollués par les infiltrations de substances polluantes liées à l'exploitation des installations industrielles constituent un risque pour les eaux de surface et souterraines et pour l'usage des sols comme habitat, cultures ou implantation d'activités. Le but de ce cours est de porter à la connaissance des étudiants les différentes techniques existantes de décontamination des sites pollués par différents composés organiques et minéraux.

Contenu de la matière:

1- Le sol : formation, propriétés et réhabilitation

Formation des sols, types de sols, analyse des sols pollués, propriétés des contaminants organiques et inorganiques, réglementations, pollution en zone non saturée et saturée, traitements in situ, on site et hors site.

2- Méthodes physico-chimiques

Venting, Lavage des sols (lessivage), Stripping, Stabilisation/solidification, Oxydation chimique, Réduction chimique, Extraction double phase, Confinement par couverture et étanchéification, Confinement vertical, Piège (confinement) hydraulique.

3- Méthodes thermiques

Désorption thermique, Incinération, Vitrification, Pyrolyse.

4- Méthodes biologiques

Phytoremédiation, Biodégradation dynamisée, Atténuation naturelle contrôlée, Bioventing, Bioterre, Compostage.

Mode d'évaluation :

Examen: 100%.

Chapitre I : Le sol : formation, propriétés et réhabilitation

Le sol est une formation naturelle, un milieu organisé qui se transforme continuellement sous l'influence de processus physiques, chimiques, biologiques et humains. Il évolue dans le temps et dans l'espace.

Il se développe et croît à la fois par sa base à partir de la roche mère (matière minérale) et à la fois par sa surface constituée de matière organique (débris d'origine végétale et animale).

Le sol résulte de l'union de la matière minérale provenant de la roche mère décomposée en argiles et de la matière organique fraîche provenant des débris organiques décomposée en humus. La croissance et l'évolution des sols se fait à des vitesses variables selon les zones climatiques.

Les facteurs qui influent sur la formation du sol

De nombreux facteurs interfèrent dans la formation des sols, ce qui explique la grande diversité des types de sols rencontrés. Les facteurs les plus importants sont la nature de la roche mère ou matériau d'origine, le climat, le temps, la végétation. D'autres facteurs comme le relief, la topologie du terrain et l'intervention de l'homme ont également leur importance.

Comment influent ces facteurs ?

La roche mère et les formations superficielles

Le sol se trouve au-dessus de sa roche mère, son matériau d'origine. La roche mère affleure à la surface du globe suite à des mécanismes géologiques (tectonique des plaques, volcanisme, glaciation, érosion...). D'origine géologique variée: magmatique, métamorphique ou sédimentaire, la roche initiale, dite roche mère est une roche dure ou meuble qui s'est formée, il y a des millénaires. Une roche est constituée d'un assemblage de plusieurs minéraux identiques ou différents. Exemples: le granite est une roche magmatique formée par l'assemblage de minéraux de quartz, de micas et de feldspaths; le calcaire est une roche sédimentaire qui contient en forte proportion un minéral appelé: calcite. Ces minéraux principaux sont appelés: minéraux primaires. Les roches renferment également en faible quantité d'autres minéraux appelés: minéraux accessoires.



Minéraux du granite - quartz (cristaux translucides), de micas (cristaux noirs) et de feldspaths (cristaux roses et blancs).

Les minéraux sont eux-mêmes constitués d'un assemblage d'éléments chimiques (atomes). Chaque minéral est défini par une composition chimique donnée. Par exemple: - le quartz définit par la formule chimique: SiO_2 est constitué par l'assemblage d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène, - la calcite de formule CaCO_3 est formée d'un atome de calcium, d'un atome de carbone et de trois atomes d'oxygène. Les principaux éléments chimiques (atomes) présents dans le sol sont : l'oxygène (O), le silicium (Si), le carbone (C), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le calcium (Ca), le potassium (K), le sodium (Na), le magnésium (Mg). Les éléments chimiques se présentent sous forme d'ions (atomes ayant perdu ou gagné une charge électrique). Certains ions sont pourvus de charges électriques positives, on les appelle des cations, d'autres sont pourvus de charge électriques négatives, on les appelle des anions. Les ions de charge électriques contraires s'attirent.

✓ **Le climat**

Le climat joue un rôle important dans la formation et les caractéristiques des sols. Il a un impact sur la végétation. La température intervient dans la vitesse d'altération des roches, dans la vitesse de décomposition des matières organiques.

En climat humide, la pluie dissout les éléments minéraux, provoque des réactions chimiques, lessive, appauvrit en certains constituants la partie supérieure du sol et entraîne dans les couches inférieures les particules fines.

On a constaté que les climats anciens (époque glaciaires, ...) ont eu une influence importante sur les caractéristiques des sols actuels.

✓ **Le temps**

Les sols se forment lentement. L'échelle de temps pour la formation d'un sol, pour qu'il arrive à maturité (développement complet des horizons) se mesure en milliers d'années. Le temps de formation d'un sol dépend du climat.

Le temps mis par un sol pour arriver à maturité peut aller de dix mille ans dans les zones froides à cent ans dans les zones tropicales. Mais les sols peuvent être rapidement dégradés, et ne sont que très lentement renouvelables.

✓ **La végétation, les micro-organismes, le système racinaire.**

La végétation est différente selon les lieux géographiques (montagnes, vallées, ...), les climats, les roches du sous-sol

Les débris végétaux s'étalent sur le sol, forment des litières (couches de matières organiques fraîches) qui se décomposent au fil du temps plus ou moins rapidement selon la zone climatique et se transforment en humus sous l'action des organismes et micro-organismes vivants dans le sol: bactéries, champignons, acariens, vers de terre, limaces, escargots, scarabées, fourmis, larves, taupes, mulots, Les matières organiques sont riches en carbone (C), hydrogène (H) et oxygène (O). L'humus et les argiles issues des minéraux de la roche d'origine vont s'associer et former les différents agrégats de particules élémentaires qui composent la terre fine du sol. Le sol est exploité par les racines des végétaux (système racinaire) qui puisent l'eau et les substances nutritives nécessaires à leur développement, en échange, elles redonnent, des substances riches en carbone qui nourrissent certains microbes, elles aèrent et forment des

conduits qui servent au passage de l'eau et des gaz. Elles jouent un rôle important dans la vie du sol.

Les constituants des sols

Les principaux constituants du sol sont:

- les constituants minéraux (matières minérales solides);
- les constituants organiques (matières organiques solides formées de débris d'origines végétale et animale décomposés en humus);
- les vides emplis de gaz (oxygène, azote, gaz carbonique);
- la " solution du sol ", formée d'eau et de substances minérales dissoutes.

Horizons du sol

Horizons O (horizons organiques)

*Ils sont en contact avec l'atmosphère et la lithosphère. Organo-minéraux, de couleur sombre, ils sont composés essentiellement de débris végétaux plus ou moins transformés, mais encore reconnaissable. L'épaisseur varie avec l'intensité de l'activité biologique et le climat. Selon son épaisseur, l'horizon O se divise en trois couches superposées : **OL** ou litière composée de débris végétaux non décomposés; **Of**, couche de fermentation où les débris végétaux sont partiellement décomposés par l'activité biologique; **Oh**, couche d'humification, les végétaux ont disparu, ils sont transformés en humus.*

En fonction du nombre de couches présentes, on utilise les mots: mull, moder ou mor.

Horizons A (horizons organo-minéraux)

De couleur foncée, situé sous l'horizon O, il est constitué de débris des végétaux et d'animaux décomposés en humus (humification). Il contient à la fois de la matière organique et de la matière minérale.

Horizons E (horizons minéraux, appelés éluviaux) :

Ils sont sous l'horizon A, essentiellement minéraux, ils sont lessivés, appauvris en minéraux argileux, en sels, en carbonates, en hydroxydes, de couleur claire.

Horizons B (horizons minéraux appelés illuviaux)

Situés sous les horizons E, lieu d'accumulation d'éléments (argiles, fer, aluminium), ils sont enrichis en minéraux argileux, en sels, en carbonates, en hydroxydes,

Horizons S (horizons minéraux)

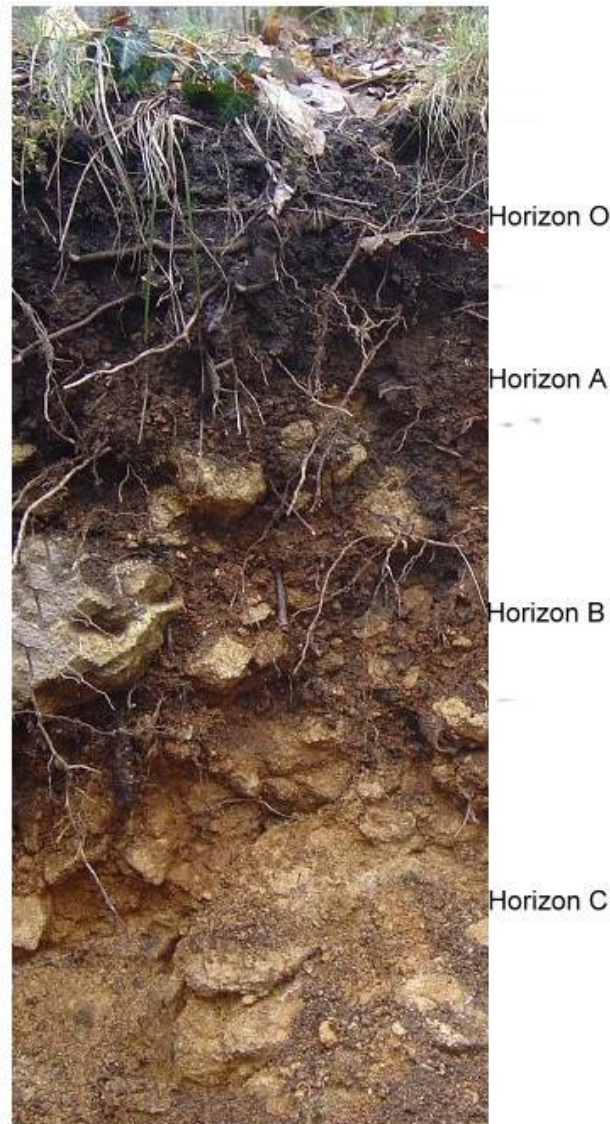
Horizons C, Ils correspondent à la roche mère plus ou moins altérée. **Horizons R, M, et D**

R roches dures,

M: roches meubles et tendres;

D: roche remaniée ayant donnée naissance ou non au matériau sus-jacent.

Chaque horizon (O, A, E, B, ...) se subdivise en sous-groupes suivant l'évolution de la pédogenèse et la proportion de certains constituants du sol. Par exemple, selon l'importance des minéraux en présence, les principaux types d'horizon B sont les suivants: Bt (argile), Bo (hydroxydes de fer, al), Bh (matière organique), Bca (calcaire)



Horizon O

L'horizon organique (ou humus) résulte de la transformation en matière organique des débris végétaux qui s'accumulent à la surface du sol.

Horizon A

L'horizon A contient à la fois de la matière organique et de la matière minérale. Il est le résultat du travail des organismes vivants dans le sol (vers, insectes).

Horizon B

C'est un horizon enrichi en divers constituants minéraux ou organiques: argile, fer, matière organique, carbonate de calcium, ... Il résulte de la transformation des minéraux primaires issus de la roche sous-jacente.

Horizon C

C'est un horizon d'altération de la roche mère sous-jacente.

Horizon R ou M

C'est la roche mère, on distingue les roches en fonction de leur dureté. R pour les roches dures (granites, grès, calcaires) et M pour les roches meubles (sables, marnes, ...).

RÉGLEMENTATION ET NORMALISATION

Rappels sur la réglementation

Dans le cadre de la mise en place de la politique nationale en matière de gestion et de réhabilitation des sites et sols pollués, le Ministère chargé de l'Environnement a entrepris l'élaboration de différents guides méthodologiques et techniques présentant les différents outils nécessaires à une approche cohérente et homogène. Les outils de diagnostics mis en place font régulièrement référence aux prélèvements de sols en vue d'analyses des contaminants. La mesure des concentrations en polluants des sols est une étape importante de l'évaluation des risques qui sert d'outil de base à la politique nationale, et ce quel que soit le niveau atteint dans l'approche de gestion :

1. La normalisation

Le référentiel normatif français (AFNOR) disponible pour la réalisation des analyses de sols en provenance des sites potentiellement pollués, ne couvre pas l'ensemble des paramètres devant faire l'objet d'une évaluation quantitative au laboratoire. En particulier, pour les déterminations de polluants organiques, dans la situation présente, les laboratoires français spécialistes des analyses de sols en relation avec l'environnement, sont contraints de s'appuyer :

1 - soit sur des projets de normes en cours d'élaboration dans les différentes commissions de travail de ISO dont certains ont fait l'objet de traductions et d'enquêtes par l'intermédiaire de AFNOR ;

2 - soit sur des méthodes publiées par les organismes de normalisation d'autres pays en avance sur la publication des travaux normatifs dans cette discipline : EPA (USA), NNI (Pays-Bas), DIN (Allemagne) ;

3 - soit, en dernière limite, utiliser des méthodes spécifiques, internes à chaque laboratoire, résultant fréquemment de l'adaptation aux échantillons de sols de méthodes normalisées dévolues initialement aux analyses d'eaux.

2. CONCEPTS DE BASE EN ANALYSE

L'outil de mesure de la pollution est généralement la concentration en contaminant dans le sol ou dans le lixiviat, c'est-à-dire l'eau ou la phase aqueuse mise en contact avec le sol.

Ces concentrations sont mesurées par analyse chimique, mais il est important de savoir qu'il y a différentes manières d'analyser le sol, qui correspondent à différentes préoccupations environnementales et scientifiques. Ces différentes manières donnent des résultats différents. Elles sont toutes valables à la condition d'être choisies à bon escient et interprétées en connaissance de cause. Les résultats d'analyses doivent être accompagnés de leurs conditions d'obtention avant d'être confrontés aux valeurs de concentration figurant dans la réglementation, les normes ou reprises dans les décrets d'application.

La concentration en contaminant dans le sol est la masse de contaminant par unité de masse du sol. On utilise généralement comme unité le mg/kg ou le µg/kg de matière sèche (1 mg/kg = 1 ppm = 1 g/tonne).

Pour la mesurer, le laboratoire peut tenter de mettre en solution le contaminant, ou d'analyser tout l'échantillon (sol compris). Dans le premier cas, l'analyse représentera la quantité de contaminant susceptible d'être libérée, tandis que dans le deuxième cas c'est la quantité totale de contaminant présent, libérable ou fixé par la matrice du sol, qui sera dosée.

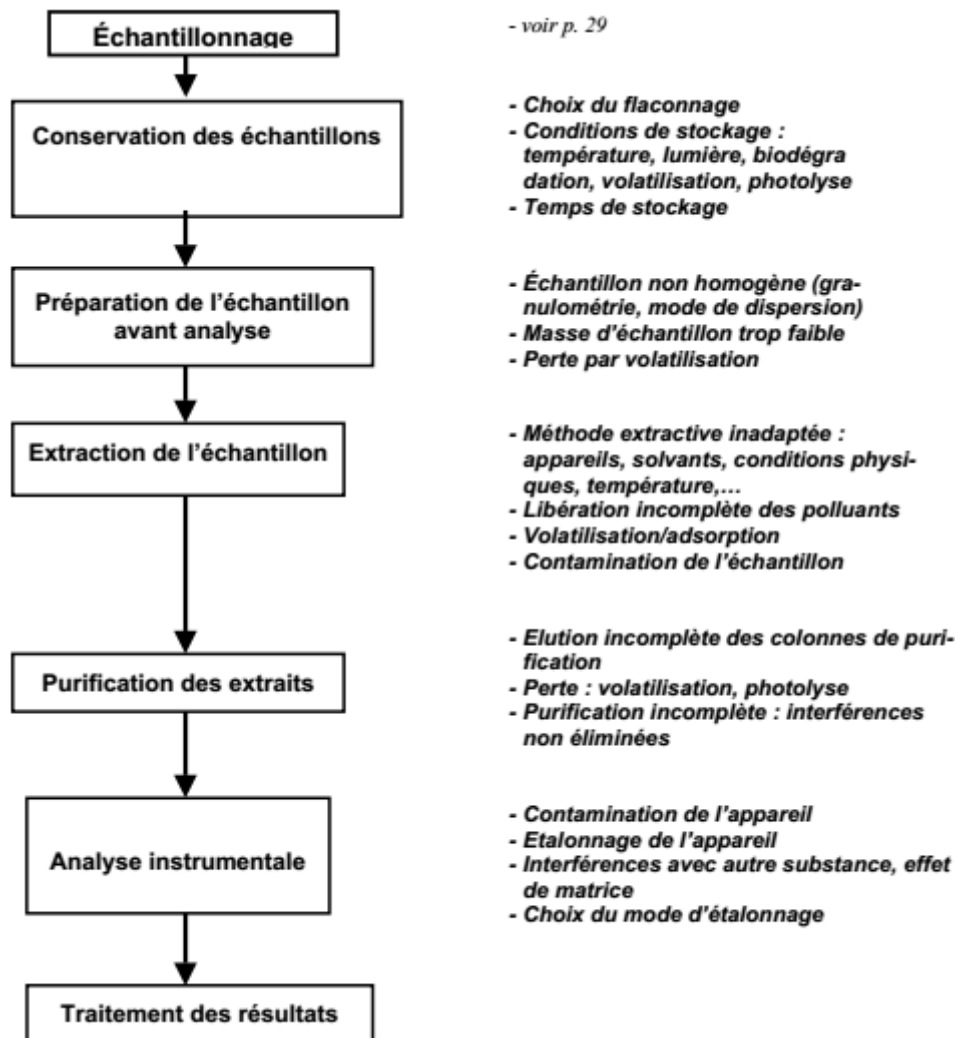
- **la limite de détection d'un contaminant**, pour un laboratoire, est la teneur en dessous de laquelle le laboratoire n'identifiera pas le contaminant, même s'il est présent. Elle devra être largement inférieure à la teneur de référence, en général d'un ordre de grandeur (facteur 10) au minimum : elle est par convention fixée à la concentration équivalant à trois fois la valeur de l'écart-type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc ;
- **la limite de quantification**, ou limite de dosabilité inférieure, est la plus petite valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes, résultant de ses procédures analytiques et de sa démarche qualité. Elle devra être toujours largement inférieure à la teneur de référence : elle est par convention, fixée à la concentration équivalant à dix fois la valeur de l'écart-type déterminé sur une série de mesures effectuées sur des essais à blanc ;
- **la limite de dosabilité supérieure**, est la plus grande valeur que le laboratoire peut porter sur le bulletin de résultats dans des conditions de fiabilité suffisantes. Elle devra être toujours largement supérieure à la teneur de référence. Si les teneurs rencontrées dans le sol pollué dépassent cette valeur, une analyse complémentaire devra être effectuée par une autre technique, adaptée au dosage de concentrations élevées ;
- **la fidélité** mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs stables quelle que soit la date d'analyse. Le défaut correspondant est **la dérive** ;
- **la reproductibilité** mesure l'aptitude d'un laboratoire donné à produire des valeurs voisines pour un même échantillon analysé plusieurs fois, au sein d'une même série ou de séries différentes.

Analyse des composés organiques par familles

*La pratique courante consiste à rechercher et doser des familles de composés organiques, regroupés par classification chimique et selon des propriétés physico-chimiques telles que la volatilité, la présence de fonctions halogénées, aromatiques On distingue ainsi couramment les hydrocarbures volatils (COV1) et les hydrocarbures aromatiques volatils (CAV ou BTEX= Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les phénols, les amines aromatiques... On y ajoute des familles de composés définis par leur fonction : **détergents, pesticides**... au sein desquelles on retrouve des classifications chimiques (exemples : tensio-actifs anioniques ; pesticides organochlorés ou organophosphorés,...). Trois méthodes de laboratoire sont utilisées pour évaluer dans leur globalité les composants d'une famille chimique : - effectuer une **mesure** de laboratoire, représentant **globalement** l'abondance des composés d'une famille. Cette démarche est celle des **indices** (hydrocarbures totaux, phénols, AOX, substances extractibles par le chloroforme, « cyanures totaux »). La représentativité de cette méthode par rapport à l'analyse effective de l'ensemble des composés varie en fonction de la nature de l'échantillon, et en fonction des composés effectivement présents ; - analyser systématiquement les **molécules les plus courantes** de cette famille : constitution de **listes types** (cas des COV, CAV, HAP) ; - analyser **certaines composés** et leur affecter une **pondération** de manière à obtenir soit une valeur représentative pour la famille chimique, soit une appréciation des risques liés à la présence de certains composés de la famille chimique (abondance de la famille exprimée en équivalent substance comme dans le cas des PCB évalués avec 7 congénères ou encore le cas des dioxines-furannes dont la toxicité est évaluée avec 17 congénères).*

PLAN GÉNÉRAL D'UNE ANALYSE DE SOL

Sources d'erreurs au cours du processus analytique



4. Conditionnement des échantillons, conditions de stockage, conservation

4.1. OBJECTIFS Durant le stockage des échantillons (pendant le transport, lors de son arrivée au laboratoire avant le lancement des analyses ou après les dosages pour d'éventuelles vérifications), il est indispensable de minimiser toutes les causes de pertes liées aux propriétés physico-chimiques des micropolluants recherchés, au conditionnement et aux conditions de stockage :

- *adsorption des polluants sur les parois des flacons de prélèvement ;*
- *volatilisation des polluants ayant un point d'ébullition inférieur à 300 °C ;*
- *transformations physiques et photochimiques ;*
- *transformations chimiques : oxydation, réduction ;*
- *transformations biologiques pour les substances biodégradables.*

4.2. CHOIX DU FLACONNAGE

Pour l'analyse des micropolluants organiques, il faut éviter tout flacon en plastique. Si les composés sont photosensibles, il est indispensable de ne prendre que du verre brun.

4.3. CONDITIONS DE STOCKAGE

En règle générale, les échantillons doivent être conservés à une température inférieure à 10 °C jusqu'à l'analyse, et à l'abri de la lumière.

4.4. TEMPS DE STOCKAGE

Les temps de stockage maximaux dans ces conditions sont variables selon les paramètres devant être analysés ; ils dépendent des risques de volatilisation, de biodégradation, de transformations chimiques, ...

Pour l'analyse de composés volatils, le temps de stockage doit être aussi bref que possible afin d'éviter les pertes. Les échantillons sont maintenus dans des flacons de verre hermétiquement clos. Il est préconisé de ne pas dépasser 4 jours de stockage (ISO FDIS 14 507) ; toutefois cette durée peut être prolongée en cas de congélation des échantillons.

5. Préparation des échantillons avant analyses

5.1. OBJECTIFS La préparation des échantillons est souvent l'étape la plus longue et surtout celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. A ce titre, la préparation de l'échantillon est souvent considérée comme le maillon faible de la chaîne analytique. Cette opération comprend différentes tâches précédant l'analyse proprement dite :

- prétraitement des échantillons : séchage, broyage, tamisage, quartage ;
- extraction des polluants des échantillons ;
- purification des extraits avant analyse : cette étape est optionnelle.

5.2. PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Le but du prétraitement des échantillons est d'obtenir un échantillon représentatif du sol d'origine, et dans lequel la concentration en polluant est aussi proche que possible de celle présente dans le sol d'origine. La masse d'échantillon doit être au moins égale à 10 g dans le cas courant avec une granulométrie fixée à 2 mm, cette masse pouvant être supérieure ou inférieure pour différentes autres granulométries. Les étapes de base pour le prétraitement des échantillons sont les suivantes :

- **séchage** à une température compatible avec les caractéristiques des polluants recherchés, ou séchage chimique ou lyophilisation ;
- **tamisage** pour éventuellement éliminer les gros fragments solides, ceux-ci n'étant habituellement pas considérés comme faisant partie du sol (cette règle peut faire l'objet d'exceptions dans les cas où les phases porteuses des polluants sont de grosses particules : morceaux de briques par exemple,);
- **homogénéisation** de l'échantillon par mélange et broyage pouvant être réalisée dans des conditions cryogéniques, afin d'obtenir une taille de particule inférieure à 2 mm (NF ISO.11464).

Le **séchage** de l'échantillon peut s'effectuer par voie chimique, par séchage à l'air à une température généralement inférieure à 40 °C en étuve ventilée, ou encore par lyophilisation. La lyophilisation désigne une opération au cours de laquelle l'eau est séparée par sublimation d'une phase gelée. Le passage de l'eau de l'état solide à l'état gazeux s'effectue sans apparition d'eau sous l'état liquide.

5.3. MÉTHODES D'EXTRACTION DES POLLUANTS

Rappelons ici que deux démarches générales sont envisageables :

- *tenter de mettre en solution le polluant, par une lixiviation ou une extraction ménagée. Dans ce cas, l'analyse représentera la quantité de polluant susceptible d'être libérée ou adsorbée (étude de comportement), d'être mobilisable par les végétaux, le lessivage ;*

- analyser tout l'échantillon (sol compris) ou effectuer une extraction aussi exhaustive que possible. Dans ce cas, c'est la quantité totale de polluant présent, comprenant la fraction libérable du contaminant, aussi bien que la fraction du contaminant fixée par la matrice du sol, qui sera dosée.

5.4. MÉTHODES D'EXTRACTION EXHAUSTIVES

5.4.1. Principe et objectifs

L'extraction des échantillons a pour but premier de mettre en solution l'ensemble des polluants avant analyse. A cette étape, correspond la notion de taux de recouvrement qui peut être défini comme l'efficacité de l'extraction des analytes de la matrice solide ou plus simplement la quantité de polluant extraite de l'échantillon de sol à l'aide d'une technique d'extraction donnée. Le taux de recouvrement est généralement obtenu en utilisant un matériau de référence certifié. Il est à noter que ce taux de recouvrement est lié non seulement à la technique d'extraction utilisée, mais aussi à la composition physicochimique du sol. Il est reconnu, par exemple, que les polluants présents dans un sol ayant une forte teneur en argile seront plus difficiles à extraire que dans un sol plutôt sablonneux.

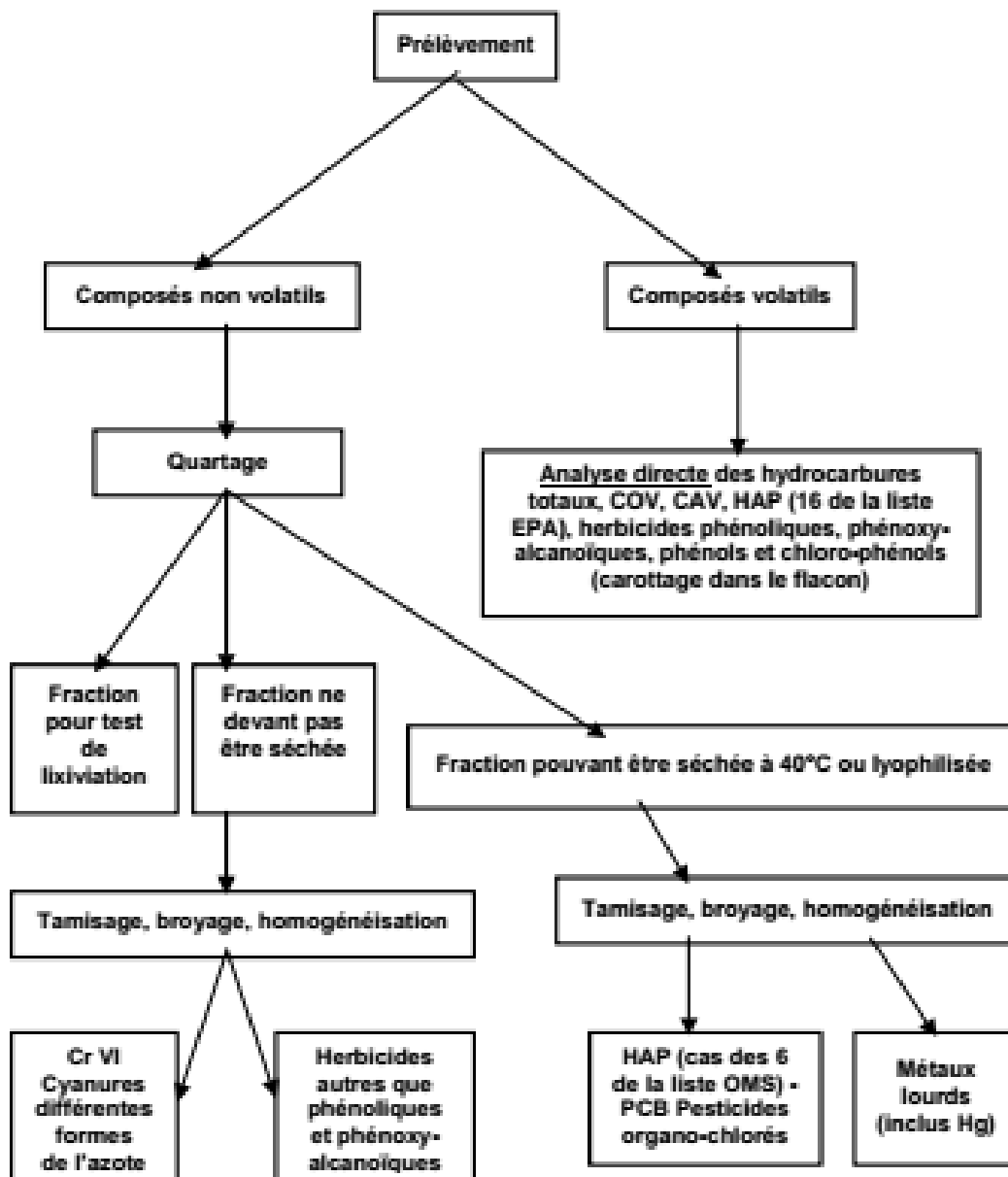
La mise en solution des échantillons est source d'un certain nombre d'erreurs aléatoires dues essentiellement soit à la **perte** des composés, soit à la **contamination** des échantillons. L'erreur sera d'autant plus grande que la quantité des composés recherchés est faible. Parmi les raisons principales de perte des analytes, on peut mentionner :

- pertes par volatilisation ;
- pertes par occlusion (libération incomplète des polluants de l'échantillon de sol) ;
- pertes par adsorption des analytes sur les parois des récipients.

La contamination des échantillons est souvent liée à l'atmosphère du laboratoire, à la pureté des solvants et des réactifs ou encore à la propreté des récipients utilisés. La contamination des échantillons est contrôlée en réalisant des blancs analytiques.

Comme pour le prétraitement des échantillons, il existe différentes méthodes d'extraction :

- 1 - la minéralisation par attaques acides pour les éléments métalliques ;
- 2 - la méthode de l'espace de tête (dynamique ou statique) pour les composés organiques volatils ;
- 3 - les méthodes suivantes pour les composés organiques semi-volatils ou non volatils :
 - la méthode soxhlet avec une variante, la méthode soxtec,
 - l'agitation mécanique,
 - l'extraction par ultrasons,
 - l'extraction accélérée par solvants à haute température sous pression,
 - l'extraction assistée par micro-ondes,
 - l'extraction par fluide supercritiques.



Introduction aux méthodes d'analyse

L'analyse instrumentale a pour but d'effectuer une quantification directe par des méthodes spectroscopiques (Absorption atomique, ICP/ émission optique, ICP/MS) ou une séparation préalable des polluants, généralement par chromatographie ionique, par chromatographie liquide (LC) ou par chromatographie gazeuse (GC) suivie d'une détection quantitative et (ou) de l'identification des polluants.

Les analyses quantitatives impliquent l'étalonnage de l'appareil avec l'ensemble des polluants recherchés. L'étalonnage permet de définir le domaine de linéarité du détecteur, ainsi que les limites de détection et de quantification de chaque polluant. L'utilisation d'un standard interne est nécessaire pour les analyses quantitatives en ICP/MS et en GC, et facultative en LC car les volumes d'injection en LC sont reproductibles. Le standard interne permet de mesurer les réponses relatives des polluants recherchés. Il est également conseillé d'ajouter avant extraction de l'échantillon un traceur (angl.: surrogate, traduisible par traceur). Ce composé

traceur, absent des échantillons, permet de s'assurer qu'aucune perte de polluant n'a pu se produire lors des étapes d'extraction et de purification.

À la quantification des analytes, s'associent des incertitudes. Les incertitudes et erreurs proviennent pour l'essentiel : de l'étalonnage de l'appareil, d'interférents coéluant avec les polluants, entraînant une surestimation de leur quantité dans les échantillons, de présence de contaminants dans les blancs de l'appareillage (effet mémoire) ou encore d'erreurs d'identification.

Analyse des composés organiques

Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC, ou en français CPG ou CPV) est la méthode chromatographique la plus utilisée pour l'analyse des polluants organiques dans les sols. Les raisons en sont les suivantes :

- la GC est une technique bien établie que les chimistes maîtrisent ;
- le pouvoir de résolution des colonnes capillaires est élevé ;
- les détecteurs sont sélectifs et sensibles.

Un détecteur universel répond à tous les composés, alors qu'un détecteur sélectif répond à un groupe de composés présentant des caractéristiques similaires.

La GC permet l'analyse directe de composés volatils, thermostables et semi-volatils.

La GC peut être facilement couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS, ou CG/SM en français). Le mode d'ionisation le plus couramment utilisé est alors l'impact électronique. Les composés sont identifiés en comparant les spectres des composés d'intérêt avec des spectres de référence contenus dans des bibliothèques de spectres.

Enfin, l'analyse des dioxines et des furannes requiert le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse haute résolution prenant en compte le rapport isotopique $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

Les méthodes de chromatographie en phase gazeuse sont utilisées pour l'analyse des hydrocarbures totaux, des COV, des PCB et des pesticides organochlorés, des chlorophénols dans les échantillons de sol.

Chromatographie Liquide (LC)

La chromatographie liquide (LC) permet de séparer, à température ambiante des composés polaires en utilisant une phase mobile de type eau-méthanol ou acétonitrile-eau. Par conséquent, la LC est complémentaire de la GC, car elle permet l'analyse de composés polaires, non volatils et/ou thermolabiles qui ne peuvent pas être directement analysés en GC.

Cette technique est aussi connue sous le nom de Chromatographie liquide haute performance (HPLC, ou CLHP en français).

Les techniques de chromatographie liquide sont utilisées pour l'analyse des HAP et des herbicides dans les sols.

Analyse des composés ou éléments inorganiques

Spectrométrie d'Absorption Atomique Flamme (AAS) de Fluorescence Atomique et à Four Graphite (GFAAS)

Dans le cas de l'absorption atomique, l'intensité d'une source lumineuse émettant un faisceau à la longueur d'onde de résonance de l'élément à analyser est focalisée dans un milieu contenant les atomes de l'élément à l'état fondamental. Cette intensité lumineuse initiale est diminuée dans une proportion en relation avec la concentration en atomes.

En absorption atomique flamme, l'énergie thermique nécessaire pour dissocier les composants chimiques en solution en atomes libres est fournie par une flamme acétylène-air ou une flamme acétylène-protoxyde d'azote.

En absorption atomique à four graphite, cette énergie pour produire les atomes est fournie dans un four contenant un tube graphite. Dans ce cas, le rendement d'atomisation beaucoup plus élevé que dans une flamme, permet l'analyse des éléments métalliques à l'état de traces.

Dans le cas de la fluorescence atomique, les atomes à l'état fondamental sont excités par des photons de la source lumineuse ; au lieu de mesurer le signal résultant de l'absorption lumineuse, on mesure celui de l'émission provenant du retour des atomes à l'état fondamental. La lampe utilisée dans le cas de la fluorescence est désalignée du système optique afin que le détecteur ne mesure que le signal de fluorescence. Cette méthode très sensible et spécifique est applicable à des éléments tels le mercure, l'arsenic, le sélénium.

Chromatographie Ionique

La chromatographie ionique est une variante de la chromatographie liquide précédemment décrite en 1.1.2 ; elle permet de séparer et analyser quantitativement en solution aqueuse et à température ambiante, des anions (chlorures, fluorures, bromures, nitrites, nitrates, sulfates, sulfites, ...) ou des cations (lithium, sodium, calcium, potassium, magnésium, ...) en utilisant une phase mobile liquide (solutions aqueuses). Les colonnes analytiques les plus fréquemment utilisées contiennent des supports comprenant des groupements échangeurs de cations ou d'anions.

Plasma A Couplage Inductif (ICP), Détection Optique (ICP/AES) ou Spectrométrie de Masse (ICP/MS)

Les plasmas de gaz rares induits par hautes fréquences (en anglais inductively coupled plasma) sont largement utilisés pour l'analyse élémentaire et en particulier pour l'analyse des métaux lourds.

Les zones saturées et les zones non saturées

Au-dessous de la surface du sol, deux zones peuvent être identifiées de haut en bas (Figure ci-dessous) :

- La **zone non saturée**, système à trois phases (solide, liquide, gaz) où seule une partie des espaces lacunaires sont remplis d'eau, le reste étant occupé par l'air du sol,
- La **zone saturée**, système à deux phases (solide, liquide) où tous les pores sont remplis d'eau.

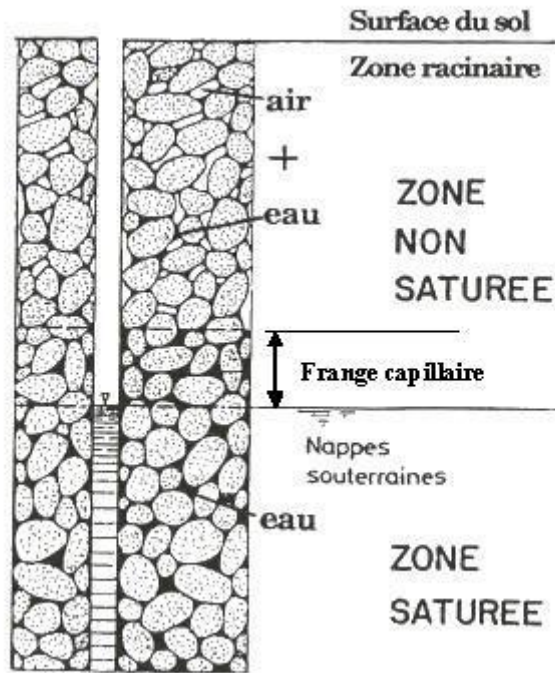


Figure - Distinction entre la zone non saturée et la zone saturée.

CLASSEMENT DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées :

- en fonction de la nature des procédés employés,
- en fonction du lieu de traitement,
- en fonction du devenir des polluants.

Il faut noter que la réhabilitation d'un site mettra souvent en œuvre différentes techniques.

Classement en fonction de la nature des procédés employés

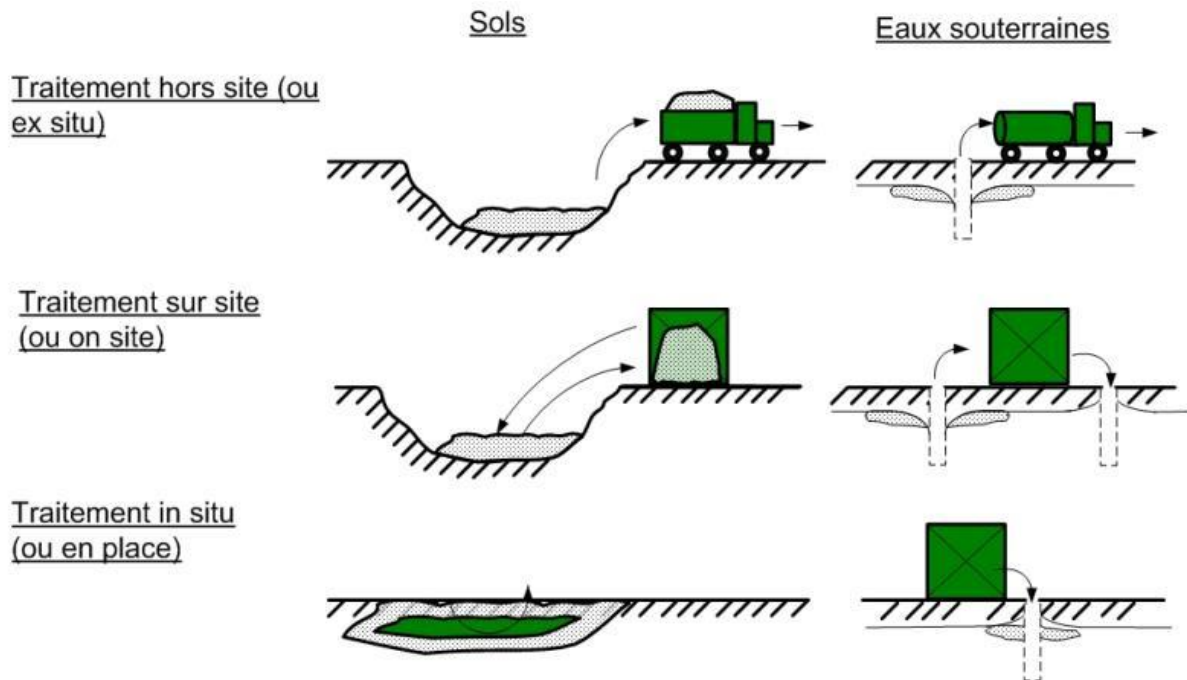
Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés, à savoir :

- **Les procédés physiques** : le principe consiste à utiliser des fluides (eau ou gaz), présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser.
- **Les procédés biologiques** : ils consistent à utiliser des micro-organismes, le plus souvent des bactéries (mais aussi des champignons et des végétaux), pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Certains bioprocédés permettent aussi de fixer ou de solubiliser certains polluants.
- **Les procédés thermiques** : ils utilisent la chaleur pour détruire le polluant (ex : incinération), l'isoler (ex : désorption thermique, thermolyse, etc.), ou le rendre inerte (ex : vitrification, etc.).
- **Les procédés chimiques** : ils utilisent les propriétés chimiques des polluants pour, à l'aide de réactions appropriées, les inerte (précipitation, etc.), les détruire (oxydation, etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactants, etc.).

Classement en fonction du lieu de traitement (mode de traitement)

Les techniques de dépollution peuvent aussi être classées en fonction du lieu de traitement. On distingue les traitements suivants :

- **Traitements hors site (ou ex situ)** : ils supposent l'excavation/extraction du milieu pollué (déchets, terre, eau) et son évacuation vers un centre de traitement adapté (incinérateur, centre d'enfouissement technique, etc.).
- **Traitements sur site (ou on site)** : ils consistent à excaver les terres ou les eaux polluées et à les traiter sur le site même.
- **Traitements en place (ou in situ)** : ils correspondent à un traitement sans excavation : le sol et les eaux souterraines sont laissés en place. Il s'agit alors soit d'extraire le polluant seul, soit de le dégrader ou de le fixer dans le sol. Et également le type de Confinement : il consiste à empêcher / limiter la migration des polluants.



Classement en fonction du devenir des polluants

Les techniques de réhabilitation peuvent être classées en fonction du devenir des polluants. Il existe deux possibilités :

- ❖ L'immobilisation : elle met en jeu des techniques qui permettent de modifier la mobilité et / ou la toxicité des polluants par deux types de processus :
 - Modification du polluant (changement du comportement, de la toxicité) en agissant sur le niveau d'oxydoréduction, la complexation, la précipitation.
 - Modification du milieu récepteur : réduction de la perméabilité et de la porosité :
 - ✓ par solidification ou stabilisation,
 - ✓ par confinement,
- ❖ La destruction (totale ou partielle) par les procédés chimiques, thermiques, physiques et biologiques précédemment cités.

Techniques les plus courantes recensées actuellement

Le tableau ci-dessous synthétise les techniques les plus courantes recensées actuellement.

Techniques	In situ	Ex situ ou on site
Méthodes physiques par évacuation de la pollution	<ul style="list-style-type: none"> • Ventilation de la zone non saturée • Extraction double phase • Barbotage in situ (ou injection et bullage d'air in situ) • Pompage et traitement • Pompage/écrémage 	<ul style="list-style-type: none"> • Excavation des sols • Tri granulométrique • Lavage à l'eau
Méthodes physiques par piégeage de la pollution	<ul style="list-style-type: none"> • Confinement par couverture et étanchéification • Confinement vertical • Piège hydraulique ou confinement hydraulique • Solidification/stabilisation in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Encapsulation on site et élimination en centres de stockage des déchets • Solidification/stabilisation
Méthodes chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Lavage in situ • Oxydation chimique in situ • Réduction chimique in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en solution et extraction chimiques • Oxydation et réduction chimiques
Méthodes thermiques	<ul style="list-style-type: none"> • Vitrification • Désorption thermique in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Incinération • Désorption thermique • Vitrification • Pyrolyse
Méthodes biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Biodégradation in situ dynamisée • Bioventing • Biosparging • Atténuation naturelle contrôlée • Phytoremédiation 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioréacteur • Biotertre • Compostage • Landfarming
Traitement des rejets aqueux		<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des produits purs • Prétraitement des eaux souterraines • Stripping à l'air • Photo-oxydation sous UV • Adsorption • Bioréacteur (procédés intensifs) • Bioréacteurs (procédés extensifs) • Séparation par membrane • Oxydoréduction • Echange d'ions • Précipitation, coagulation-floculation, décantation • Filtration
Traitement des rejets atmosphériques		<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption • Absorption (ou lavage) • Condensation • Procédés d'oxydation thermique • Photo-oxydation • Réduction thermique • Bioréacteurs • Méthodes de dépoussiérage