



# BATS SUR LES SITES CONTAMINÉS

Programme des sites contaminés - Sites Fédéraux

Ce bulletin fait partie d'une série de bulletins d'assistance technique (BAT) préparés par la région de l'Ontario d'Environnement Canada à l'intention des installations fédérales ayant des activités en Ontario.

## BAT #21



## Assainissement intrinsèque – Mécanismes d'atténuation et transport des contaminants

### DESCRIPTION:

Pour que la bio-atténuation intrinsèque soit couronnée de succès, il faut procéder à une caractérisation hydrogéologique, chimique et biologique adéquate des lieux, faire une analyse détaillée des données (histoire de savoir s'il y a atténuation ou extraction des contaminants de l'aquifère), produire un modèle décrivant le sort et le transport du panache d'eaux souterraines dissous, et assurer une surveillance à long terme dans le but de protéger la santé humaine et celle de l'environnement et de vérifier les résultats obtenus à cet égard.

### 1. TRANSPORT DES CONTAMINANTS ET MÉCANISMES D'ATTÉNUATION

Le sort d'un contaminant et son transport dans l'environnement varient selon les propriétés physiques et chimiques du composé ainsi que selon la nature du milieu de subsurface et les conditions géochimiques de la matière à travers laquelle le composé effectue sa migration. Les mécanismes d'atténuation naturelle comprennent des processus biologiques tels que la biodégradation aérobie et anaérobie, des processus physiques tels que la dispersion, la diffusion et la volatilisation, ainsi que le processus chimique de sorption. Pour sa part, l'advection constitue le principal mécanisme de transport qui n'entraîne aucune réduction directe des concentrations de contaminants.

#### Advection

Le transport par advection est le processus par lequel les contaminants dissous sont transportés par le mouvement des eaux souterraines, compte tenu de la vitesse linéaire moyenne de ces dernières.

Les taux d'écoulement sont déterminés par la relation suivante :

$$V_x = -K i / n$$

où  $V$  représente la vitesse linéaire moyenne des eaux souterraines (L / T),  $K$  la conductivité hydraulique (L / T),  $i$  la pente d'écoulement hydraulique (L / L) et  $n$  la porosité du milieu de subsurface. (Les symboles entre parenthèses correspondent aux unités de mesure. Par exemple, L = longueur et T = temps.)

#### Adsorption

L'adsorption est un processus qui permet de retirer les contaminants possibles d'une solution d'eau souterraine et de les fixer temporairement à la surface de solides particuliers. Connu sous le nom de « liaison hydrophobe », ce processus est l'un des facteurs importants qui déterminent le sort de nombreux contaminants organiques. Les deux éléments d'un aquifère qui influencent le plus la sorption sont la matière organique et les minéraux

argileux. Dans la plupart des aquifères, la fraction organique tend à contrôler la sorption des hydrocarbures pétroliers. Connue sous le nom de « retardement », ce processus contribue à ralentir les mouvements des contaminants par rapport à la vitesse moyenne des eaux souterraines. L'ampleur du retardement que subit un produit chimique dissous dépend des caractéristiques dudit produit ainsi que des propriétés et de la composition de la matière à travers laquelle il effectue sa migration. Dans le cas de l'adsorption linéaire réversible, le facteur de retardement peut s'exprimer ainsi :

$$R = 1 + K_d p_b / n \text{ (Freeze et Cherry, 1979)}$$

où  $p_b$  représente la densité réelle du sol ( $M / L^3$ ),  $n$  la porosité et  $K_d$  le coefficient de distribution ( $L^3 / M$ ) décrivant la séparation d'un soluté dissous entre les phases aqueuse et sorbée. La valeur du coefficient de distribution est propre à chaque contaminant et varie selon les caractéristiques chimiques du milieu poreux et des eaux souterraines.

Le degré d'adsorption des contaminants organiques est directement lié au contenu en carbone organique du sol, comme l'expliquent notamment Karickhoff et coll. (1979). On sait qu'il existe une relation empirique entre le coefficient de distribution ( $K_d$ ), la masse fractionnaire de carbone organique dans le sol ( $f_{co}$ ) et le coefficient de distribution du carbone organique ( $K_{co}$ ) ( $L^3 / M$ ). Cette relation est la suivante :

$$K_d = (f_{co})(K_{co})$$

La relation a son importance, car il est très difficile de mesurer directement le coefficient de distribution ( $K_d$ ); cependant, la valeur de  $f_{co}$  peut être aisément mesurée ou estimée, et les valeurs de  $K_{co}$  pour divers composés sont données dans divers documents pertinents. Les valeurs de  $K_{co}$  pour les composés BTEX apparaissent dans le tableau ci-dessous.

**TABLEAU 1: Valeur de  $K_{co}$  pour les composés BTEX**

Composé	log $K_{co}$ (L / kg)
Benzène	1.58

Toluène	2.13
Éthylbenzène	1.93
Xylène (mélangé)	2.38

Source : ASTM (1996); ébauche.

La vitesse différée de transport des contaminants est donnée par la relation :

$$V_c = V_x / R$$

où  $V_c$  représente la vitesse différée de transport du contaminant ( $L / T$ ),  $V_x$  la vitesse linéaire moyenne des eaux souterraines et  $R$  le facteur de retardement.

### Dilution

La dilution entraîne une réduction des concentrations de contaminants, mais seulement par la voie d'une réduction apparente de la masse totale de contaminants contenus dans le système d'eaux souterraines. Les causes les plus fréquentes de dilution sont, premièrement, l'infiltration ou l'apport de précipitations dans l'aquifère et, deuxièmement, les puits de surveillance à tubage crépiné à vastes intervalles verticaux.

L'infiltration de précipitations peut causer une réduction apparente de la masse de contaminants, du fait que les précipitations se mêlent au panache contaminé, entraînant une dilution. Pour leur part, les puits de surveillance à tubage crépiné à vastes intervalles verticaux contribuent à la dilution des échantillons d'eau souterraine pendant l'échantillonnage, lorsque l'eau provenant des zones aquifères propres se mêle à l'eau contaminée. Cette seconde source de dilution entraîne une réduction artificielle des concentrations qui dépend entièrement de la technique d'échantillonnage.

### Dispersion dynamique

La dispersion dynamique est le processus par lequel une plume contaminée s'étend en direction parallèle ou perpendiculaire à la voie d'acheminement des eaux souterraines. La dispersion dynamique est le fruit de deux processus physiques : la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. La dispersion mécanique ne survient que dans des conditions d'écoulement des eaux souterraines, alors que la

diffusion moléculaire survient à la fois dans des conditions d'écoulement et de stagnation.

Mesurée en  $L^2 / T$ , la dispersion dynamique  $D$  combine l'effet de la dispersion et de la diffusion moléculaire. Elle se calcule comme suit :

$$D = \alpha V_x + D_e$$

où  $\alpha$  représente la dispersivité du milieu poreux,  $V_x$  la vitesse linéaire moyenne des eaux souterraines et  $D_e$  le coefficient de diffusion, une propriété du contaminant dissous qui s'exprime en  $L^2 / T$ .

### **Dispersion mécanique**

La dispersion mécanique est fonction du coefficient de tortuosité de la voie d'écoulement des eaux dans un milieu poreux. Elle survient lorsque, dans un milieu poreux, les substances particulières empêchent les eaux souterraines et les contaminants dissous de s'écouler en ligne droite. En général, de telles conditions poussent le panache contaminé à s'étendre en direction parallèle ou perpendiculaire à la voie d'acheminement des eaux souterraines. La part de l'effet de dispersion dynamique attribuable à la dispersion mécanique se calcule comme suit :

$$\text{Dispersion mécanique} = \alpha V_x$$

La dispersion mécanique est le principal facteur de dispersion dynamique procédant selon les vitesses normales des eaux souterraines.

### **Diffusion**

La diffusion moléculaire entraîne le déplacement des produits chimiques de zones à concentration élevée vers des zones à concentration moindre. La diffusion est entièrement fonction des pentes d'écoulement des concentrations et survient même dans des milieux à faible conductivité hydraulique. En tant que mécanisme de migration des contaminants, la diffusion prend toute son importance lorsque les vitesses des eaux souterraines sont faibles, habituellement moins de quelques centimètres par année. Dans l'équation de calcul de la dispersion dynamique, la diffusion de la masse d'un produit est représentée par la variable  $D_e$ . Par rapport à celui de la dispersion, l'effet de la diffusion paraîtra insignifiant dans la plupart des milieux.

### **Volatilisation**

La volatilisation est le processus par lequel les produits chimiques dissous dans les eaux souterraines passent de la phase aqueuse à la phase vapeur. Les produits traversent alors la frange capillaire, puis la zone non saturée (ou zone des eaux vadoses). Ce processus varie selon la valeur de la constante de la loi de Henry (un coefficient qui décrit la séparation d'un produit chimique entre les phases gazeuse et aqueuse), la concentration du produit chimique visé, la profondeur de la nappe phréatique ainsi que la température. En général, plus la pression de vapeur et la constante de la loi de Henry sont élevées, plus il est probable que le produit chimique soit relâché du sol ou des eaux souterraines pour se mêler aux gaz du sol. En raison des propriétés physiques et chimiques des composés BTEX, la constante de la loi de Henry prend pour ces derniers une valeur passablement plus élevée que pour de nombreux autres composés organiques. Les données correspondantes apparaissent au tableau ci-dessous (où  $H$  représente la constante de la loi de Henry, soit le coefficient de partition air / eau).

**TABLEAU 2: Constantes de la loi de Henry (partition air / eau) pour les composés BTEX**

Composé	H
Benzène	0.22
Toluène	0.26
Éthylbenzène	0.32
Xylènes (mélangé)	0.29

### **Biodégradation aérobie et anaérobie**

Là où on a relevé des indices d'atténuation naturelle, il semble que la biodégradation des composés BTEX par les microbes ambiants de la subsurface soit le principal mécanisme responsable de l'assainissement intrinsèque (AI) des lieux. Lors de la biodégradation, les microbes transforment les éléments nutritifs disponibles, y compris les hydrocarbures, en substances énergétiques utiles et en substances qui favorisent la reproduction cellulaire. Les microbes obtiennent cette énergie en facilitant le transfert des électrons des électrodonneurs vers les électroaccepteurs. Ceci provoque l'oxydation des électrodonneurs, notamment la matière organique naturelle et les

hydrocarbures pétroliers, ainsi que la réduction des électroaccepteurs présents dans les eaux souterraines, notamment l'oxygène dissous (O.D.), le nitrate, le fer (III), le sulfate et le dioxyde de carbone.

En guise d'électrodonneurs, les microbes utilisent d'abord l'oxygène dissous (conditions aérobie), puis d'autres substances en conditions anaérobie (c.-à-d. en absence d'oxygène dissous ou lorsque ce dernier se trouve en quantité minimale). La bio-atténuation naturelle des hydrocarbures aromatiques peut suivre à la fois les voies d'exposition aérobie et anaérobie. Une description des modèles pertinents apparaît aux sous-sections suivantes, à la lumière des observations faites par Wiedemeier et coll. (1995).

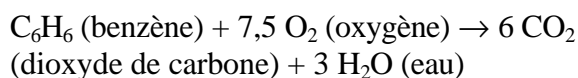
### **Biodégradation aérobie**

Souvent, la biodégradation des hydrocarbures pétroliers est un processus aérobie qui survient lorsque les micro-organismes ambiants, responsables de la dégradation des hydrocarbures, trouvent l'oxygène et les éléments nutritifs dont ils ont besoin pour transformer les hydrocarbures pétroliers en source d'énergie. Dans un aquifère contaminé par les hydrocarbures pétroliers, l'afflux d'écoulements oxygénés qui circulent à contresens et la diffusion verticale d'oxygène à partir de la zone vadeuse des eaux souterraines renouvellent sans cesse l'alimentation en oxygène (Borden et Bedient, 1986). En général, les aquifères de sols sablonneux qui affichent une conductivité hydraulique modérée ou élevée sont propices à une biodégradation aérobie efficace.

D'habitude, la biodégradation aérobie survient dans des aquifères contenant des concentrations d'oxygène dissous supérieures à 1 ou 2 mg / L. De telles concentrations servent à estimer la masse de contaminants pouvant subir une biodégradation aérobie. En vertu de ce processus, les microbes utilisent l'oxygène dissous comme électroaccepteur afin d'assurer la dégradation des substrats d'hydrocarbures. Dans des conditions aérobie, les niveaux d'oxygène dissous diminuent à mesure que se produit la respiration aérobie.

En général, les bactéries anaérobie ne peuvent être actives quand les niveaux d'O.D. tombent en

dessous de 1 mg / L. Comme le mentionnent Chiang et coll. (1989), il existe une corrélation inverse entre les concentrations d'oxygène dissous et d'hydrocarbures aromatiques, ce qui porte à croire que la biodégradation aérobie constitue le mécanisme d'atténuation naturelle le plus important dans le cas des composés BTEX. En général, les concentrations d'oxygène dissous seront plus faibles que celles que l'on retrouve normalement dans les eaux souterraines contaminées par des composés BTEX. Par conséquent, toute réduction des concentrations d'oxygène dissous dans un panache renfermant des composés BTEX constitue un bon indice à l'effet que les microbes soient déjà présents et qu'ils assurent activement la biodégradation des hydrocarbures pétroliers par respiration aérobie. L'équation suivante utilise l'exemple du benzène pour illustrer la stœchiométrie générale du processus d'oxydation qui, dans des conditions aérobie, transforme les hydrocarbures aromatiques en dioxyde de carbone et en eau :



Cette réaction équilibrée montre qu'il faut 7,5 moles d'oxygène pour métaboliser une mole de benzène. Des calculs semblables peuvent être faits pour le toluène, l'éthylbenzène et le xylène. Ainsi, en l'absence de production de cellules microbiennes, chaque milligramme par litre d'oxygène dissous consommé par les microbes minéralisera (c.-à-d. convertira complètement en dioxyde de carbone et en eau) environ 0,32 mg / L de benzène ou de composés BTEX.

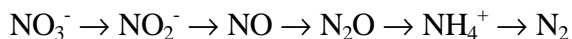
### **Biodégradation anaérobie**

D'habitude, dans un panache d'eaux souterraines, tout accroissement du niveau de respiration microbienne entraîne un tarissement de l'oxygène dissous qui favorise le développement de conditions anaérobie dans le panache et au pourtour de ce dernier.

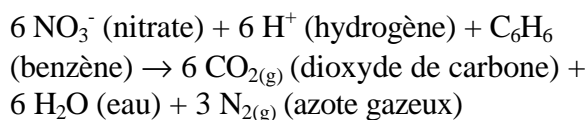
Lorsque l'oxygène est absent ou ne se trouve qu'en faible quantité, le nitrate, le fer (III), le sulfate et le carbone peuvent, dans l'ordre, servir d'électroaccepteurs terminaux.

### **Dénitrification**

Une fois presque consommé tout l'oxygène dissous, dans des conditions anaérobies, les microbes peuvent utiliser le nitrate comme électroaccepteur afin de minéraliser les composés BTEX par dénitrification. Les concentrations de nitrate servent à estimer la masse de contaminants sujets à biodégradation par voie de dénitrification. La dénitrification survient dans l'ordre suivant :



Dans les zones où survient la dénitrification, il y aura forte corrélation entre les aires à forte concentration de composés BTEX et les aires à faible concentration de nitrate (par rapport aux concentrations de fond mesurées au préalable). L'équation suivante utilise l'exemple du benzène pour illustrer la stœchiométrie générale du processus de biodégradation anaérobie qui, dans des conditions de dénitrification, transforme les hydrocarbures aromatiques en dioxyde de carbone et en eau :



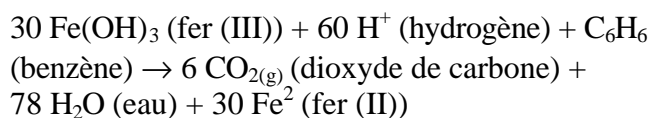
Cette réaction équilibrée montre qu'il faut 6,0 moles de nitrate pour métaboliser une mole de benzène. Ainsi, en l'absence de production de cellules microbiennes, chaque milligramme par litre de nitrate ionique consommé par les microbes minéralisera environ 0,21 mg / L de benzène ou de composés BTEX.

### Réduction du fer (III)

Une fois tari l'oxygène dissous et le nitrate de l'aquifère, le fer (III) peut servir d'électroaccepteur. En vertu de ce processus, le fer (III) est réduit en fer (II), un composé relativement soluble dans l'eau. Les concentrations de fer (II) servent d'indicateur de dégradation anaérobie des mélanges d'hydrocarbures. Si l'on connaît le volume d'eaux souterraines contaminées, les concentrations ambiantes de fer (II) et la quantité de fer (II) mesurée dans la zone contaminée, il est possible, grâce à la réduction du fer (III), d'estimer la masse des composés BTEX perdus par biodégradation.

Combinée à la réduction du fer (II), l'oxydation des composés BTEX peut produire des concentrations élevées de fer (II) dans les eaux souterraines, dans le panache contaminé et au pourtour de ce dernier. La plus grande part du fer (III) réduit en fer (II) forme un précipité lorsque les eaux souterraines du panache se mélangent aux eaux souterraines oxygénées situées en aval de la pente d'écoulement.

L'équation suivante illustre la stœchiométrie générale du processus de biodégradation anaérobie (oxydation du benzène) qui, par réduction du fer (III), transforme les hydrocarbures aromatiques en dioxyde de carbone, en fer (II) et en eau :

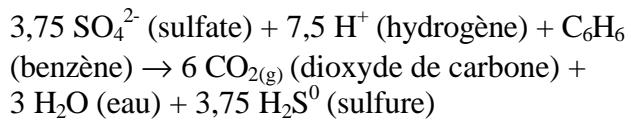


Cette réaction équilibrée montre qu'il faut 30 moles de fer (III) pour métaboliser une mole de benzène. Ainsi, en l'absence de production de cellules microbiennes, chaque milligramme par litre de benzène ou de composés BTEX donne 21,8 mg / L de fer (II) issu de la réduction du fer (III).

### Sulfatoréduction

Une fois réduits le nitrate et le fer (III), le sulfate peut servir d'électroaccepteur aux fins de biodégradation anaérobie. Appelée « sulfatoréduction », ce processus mène à la production de sulfure. La réduction des concentrations de sulfate et l'augmentation des concentrations de sulfure (par rapport aux concentrations de base) pourrait être un signe de biodégradation des hydrocarbures résultant du processus de sulfatoréduction. Si l'on connaît le volume d'eaux souterraines contaminées, la concentration ambiante de sulfate et la concentration de sulfate mesurée dans la zone touchée, il est possible, grâce à la sulfatoréduction, de calculer la masse des composés BTEX perdus par biodégradation.

L'équation suivante illustre la stœchiométrie générale du processus de biodégradation anaérobie (oxydation du benzène) qui, par sulfatoréduction, transforme les hydrocarbures aromatiques en dioxyde de carbone, en sulfure et en eau :



Cette réaction équilibrée montre qu'il faut 3,75 moles de sulfate pour métaboliser une mole de benzène. Ainsi, en l'absence de production de cellules microbiennes, chaque milligramme par litre de sulfate consommé par les microbes entraînera la destruction d'environ 0,21 mg / L de benzène ou de composés BTEX.

### Dioxyde de carbone

Comme le montrent les équations ci-dessus, les processus métaboliques qui surviennent lors de la biodégradation mènent à la production de dioxyde de carbone. Le fait de réunir un électroaccepteur (tel que le nitrate), une source de carbone (telle que le benzène) et de l'hydrogène entraîne la production d'un produit chimique oxydé (tel que le nitrite), de dioxyde de carbone et d'eau. D'habitude, on mesure le niveau de dioxyde de carbone sur le terrain. Cependant, il est difficile de le faire avec précision, car le carbonate présent dans les eaux souterraines (mesure d'alcalinité) agit à la fois comme source et zone d'accumulation de dioxyde de carbone. En l'absence de données sur la quantité de dioxyde de carbone présente, la distribution de l'alcalinité peut servir d'indicateur de la biodégradation. À mesure qu'apparaît le dioxyde de carbone dans la zone touchée, les niveaux d'alcalinité devraient d'abord augmenter, en raison de la production de dioxyde de carbone gazeux (qui agit comme acide léger), puis diminuer, à la suite du tamponnage des carbonates.

### Méthanogénèse

Lors de la méthanogénèse, c'est le dioxyde de carbone qui sert d'électroaccepteur, avec pour résultat la production de méthane. La présence de méthane dans les eaux souterraines reflète des conditions de forte réduction. Ce phénomène se produit après la disparition de l'oxygène, du nitrate, du fer et du sulfate contenus dans la zone de traitement. La dégradation de chaque milligramme par litre de composés BTEX mène à la production d'environ 0,78 mg / L de méthane. La méthanogénèse n'est pas une réaction souhaitable dans des conditions anaérobies, car sa distribution au sein de la zone de traitement du panache d'eaux

souterraines est plutôt restreinte. En outre, cette réaction ne survient qu'une fois disparus tous les autres électroaccepteurs.

### SOMMAIRE

L'AI biologique désigne la dégradation des composés organiques par les microbes latents, sans enrichissement artificiel. L'advection, la dispersion, la sorption et la décomposition contribuent à l'ensemble du phénomène d'atténuation et peuvent influencer la configuration des panaches d'hydrocarbures dissous.

En général, l'atténuation peut provoquer le rétrécissement ou la stabilisation progressive d'un panache ou la réduction de son taux de migration (Buschek et Alcantar, 1995). Tout panache qui demeure stable ou qui se rétrécit pourrait témoigner de l'efficacité éventuelle de l'AI biologique au regard de la configuration d'un panache contaminé. L'AI biologique pourrait également influencer la configuration d'un panache en voie de migration. Le rétrécissement d'un panache traduit nécessairement l'effet des mécanismes de dégradation. L'AI biologique peut également contribuer à stabiliser un panache, en particulier si les sols contaminés résiduels de la nappe phréatique continuent d'être contaminés par la source de polluants.

### SOURCES

Buschek, T.E. et C.M. Alcantar (1995). *Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation*. Dans: R.E. Hinchee, J.T. Wilson et D.C. Downey (éd.), *Intrinsic Bioremediation*, pp. 109-116. Batelle Press, Columbia, Ohio.

Chiang, C.Y., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthart, J.D. et C.L. Klein (1989). *Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene and Xylenes in a Sandy Aquifer: Data Analysis and Computer Modelling*. *Groundwater*, vol. 27, n° 6, pp. 823-834.

Freeze, R.A. et J.A. Cherry (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NY, 604 p.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S. et T.A. Scott (1979). *Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural*

*Sediments and Soils. Water Resources Research*,  
vol. 13, pp. 241-248.

Wiedemeier, T., Wilson, J.T., Kampbell, D.H.,  
Miller, R.N. et J.E. Hansen (1995). *Technical  
Protocol for Implementing Intrinsic Remediation  
with Long-Term Monitoring of Natural  
Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in  
Groundwater (Volume 1)*. U.S. Air Force Centre  
for Environmental Excellence, Technology Transfer  
Division, Brooks Air Force Base, San Antonio,  
TX.

Pour de plus amples renseignements, veuillez  
vous adresser à:

Environnement Canada  
Région de l'Ontario - Direction générale de la  
protection de l'environnement  
Division des programmes nucléaires et des  
contaminants de l'environnement  
4905 rue Dufferin  
Downsview, ON M3H 5T4  
Téléphone: (416) 739-4826  
Télécopieur: (416) 739-4405

On peut trouver nos BAT sur les sites contaminés sur  
Internet à l'adresse suivante :

<http://www.on.ec.gc.ca/pollution/ecnpd/>