

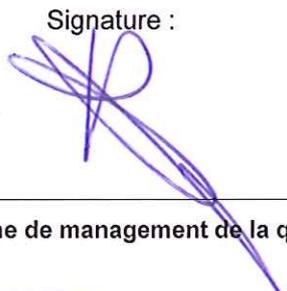
Décharge de la Pila
Commune de Hauterive
(Canton de Fribourg, Suisse)

Expertise des investigations et du projet
d'assainissement de la décharge de la Pila et de
ses environs
Rapport final

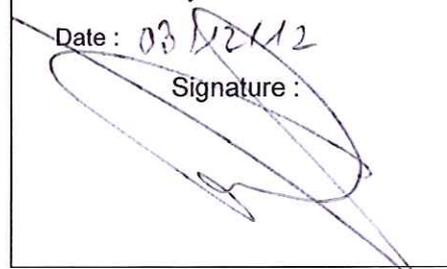
BRGM/RP-61497-FR
Novembre 2012

S. Colombano, P. Bataillard, M. Babut (IRSTEA),
E. Buscarlet, V. Guerin, V. Hoang avec la collaboration de C.
Blanc, D. Hube, H. Leprond

Vérificateur :
Nom : L. Rouvreau
Date : 29/11/12
Signature :



Approbateur :
Nom : S. Roy
Date : 03/12/12
Signature :



Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés :

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

S. Colombano, P. Bataillard, M. Babut (IRSTEA), E. Buscarlet, V. Guerin, V. Hoang avec la collaboration de C. Blanc, D. Hube, H. Leprond - Expertise de la décharge de la Pila - Commune de Hauterive - (Canton de Fribourg, Suisse). Rapport final. BRGM/RP-61497-FR, Novembre 2012. 156 p.

Sommaire

1. Contexte de l'étude	11
1.1. INTRODUCTION	11
1.2. PRINCIPES DE L'EXPERTISE	12
1.3. RÉUNION DE DÉMARRAGE	12
1.4. PIÈCES DU DOSSIER D'EXPERTISE ET QUESTION POSEE	12
1.5. RÉUNION DE RESTITUTION	16
2. Contextes géologique et hydrogéologique	17
2.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE	17
2.2. CONTEXTE HYDROGÉOLOGIQUE	18
2.3. CONCLUSIONS ET BILAN DES RECOMMANDATIONS	20
3. Investigations détaillées de la décharge	21
3.1. INTRODUCTION	21
3.2. ANALYSES DES ECHANTILLONS SOLIDES	21
3.3. RELARGAGE DE LA DECHARGE	24
3.4. ANALYSES DES ECHANTILLONS D'EAUX SOUTERRAINES ET ESTIMATION DES FLUX MASSIQUES D'EAUX SOUTERRAINES	26
3.5. ESSAI DE POMPAGE	29
3.6. SURVEILLANCE	29
3.7. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS	30
4. Modélisation hydrogéologique de la décharge et de ses alentours	33
4.1. INTRODUCTION	33

4.2. LOGICIEL UTILISÉ.....	33
4.3. MODÈLE CONCEPTUEL	33
4.3.1. Extension du modèle	33
4.3.2. Géométrie.....	34
4.3.3. Maillage	34
4.3.4. Conditions aux limites.....	35
4.3.5. Paramètres hydrodynamiques de référence	36
4.3.6. Conclusions.....	38
4.4. CALAGE EN RÉGIME HYDRAULIQUE TRANSITOIRE	38
4.4.1. Méthode de calage	38
4.4.2. Résultats du calage	39
4.5. CALCUL DES FLUX HYDRAULIQUES	42
4.5.1. Évaluation directe du flux amont.....	43
4.5.2. Bilan des flux	44
4.5.3. Amélioration de calage du modèle.....	46
4.6. MODÉLISATION EN TRANSPORT	48
4.6.1. Modélisation d'un traceur parfait.....	48
4.6.2. Évaluation des rejets de PCB vers la Sarine.....	49
4.7. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS	52
5. Géostatistique appliquée aux matériaux de la décharge.....	54
5.1. INTRODUCTION	54
5.2. PARAMETRES D'ENTREE	54
5.2.1. Analyse statistique.....	54
5.2.2. Modélisation géostatistique.....	55
5.3. PARAMETRES DE SORTIE	55
5.3.1. Analyse variographique	55
5.3.2. Modélisation géostatistique.....	55
5.4. DIMINUTION DES INCERTITUDES	56
5.4.1. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en métaux 57	
5.4.2. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en PCB57	
5.4.3. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en ammonium 58	

5.5. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS	58
6. Projet d'assainissement de la décharge.....	59
6.1. INTRODUCTION	59
6.2. VARIANTES D'ASSAINISSEMENT DES MATERIAUX	59
6.2.1. Méthode et objectifs	59
6.2.2. Variantes d'assainissement considérées	60
6.3. MESURES PRELIMINAIRES A L'ASSAINISSEMENT	63
6.3.1. Réduction des apports d'eau du flux amont.....	64
6.3.2. Limitation des échanges avec la Sarine par des mesures de confinement ou d'isolation périphériques de la zone d'échange	66
6.3.3. Pompage et traitement des eaux polluées se trouvant dans l'enceinte de confinement, de façon à en contrôler le niveau.....	67
7. Investigations du milieu aquatique (eaux superficielles, sédiments, biote)	70
7.1. INTRODUCTION	70
7.2. ANALYSE DES DONNEES SUR LA CONTAMINATION DU MILIEU RECEPTEUR 71	
7.2.1. Eaux.....	71
7.2.2. Sédiments	74
7.2.3. Gammares et poissons.....	76
7.2.4. Projet d'assainissement.....	77
7.2.5. Conclusions sur la qualité des données.....	77
7.3. AVIS SUR LES ELEMENTS DES INVESTIGATIONS DES PROCESSUS DE CONTAMINATION DE LA SARINE	78
7.3.1. Origine et nature des contaminants	78
7.3.2. Appréhension des mécanismes de transfert des PCB au sein de la rivière	80
7.3.3. Détermination des paramètres majeurs des sédiments – appréhension du statut chimique des sédiments	83
7.3.4. Processus de contamination des poissons	84
7.4. AVIS SUR L'EFFET DES MESURES D'ASSAINISSEMENT DE LA DECHARGE SUR LA QUALITE DU MILIEU AQUATIQUE	85
7.4.1. Résumé des considérants	85
7.4.2. Commentaires	86
7.5. RECOMMANDATIONS	87
7.5.1. Bilan général	87

7.5.2. Recommandations.....	87
8. Conclusion et recommandations	95
8.1. CONTEXTES GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE.....	97
8.2. INVESTIGATIONS DETAILLEES DE LA DECHARGE	97
8.3. MODELISATION HYDROGEOLOGIQUE DE LA DECHARGE ET DE SES ALENTOURS.....	99
8.4. GEOSTATISTIQUE APPLIQUEE AUX MATERIAUX DE LA DECHARGE	100
8.5. ASSAINISSEMENT DE LA DECHARGE	100
8.6. INVESTIGATIONS DU MILIEU AQUATIQUE (EAUX SUPERFICIELLES, SEDIMENTS, BIOTE)	102
8.6.1. Bilan général	103
8.6.2. Recommandations.....	103
9. Références bibliographiques.....	106

Liste des figures

Figure 1 : Localisation du site d'étude (image Google Earth – largeur de la photo : 3km)	17
Figure 2 : Carte du toit de la molasse et coupes géologiques schématiques au droit du site (rapport n° 3).....	18
Figure 3 : Carte piézométrique hautes-eaux (période de turbinage) de la nappe des alluvions (rapport n° 3).....	19
Figure 4 : Carte piézométrique basses-eaux (hors période de turbinage) de la nappe des alluvions (rapport n° 3).....	20
Figure 5 : Situation des coupes et des sondages (rapport n° 11)	22
Figure 6: Points de prélèvement des eaux souterraines et synthèse de la pollution en 2008 (rapport n° 11).....	27
Figure 7: Situation des points de prélèvements pour le suivi de la nappe (rapport n° 13).....	30
Figure 8: Maillage du modèle hydrogéologique (rapport n° 3)	34
Figure 9: Anisotropie horizontale de perméabilité dans les alluvions (rapport n° 3)	38
Figure 10: Comparaison des évolutions piézométriques observées et simulées pour le piézomètre F3 (rapport n° 3)	40
Figure 11: Comparaison des évolutions piézométriques observées et simulées pour le piézomètre F2 (rapport n° 3)	41
Figure 12 : Perméabilités des alluvions (gauche) et perméabilités de colmatage de la Sarine (droite) obtenues à l'issue du calage (m/s) (rapport n° 3)	42
Figure 13: Débit turbiné par la centrale d'Hauterives (rapport n° 3).....	43
Figure 14 : Délimitation des tronçons d'échange nappe-rivière (rapport n° 3).....	44
Figure 15 : Illustration de la mesure de la vitesse latérale vH (PHREALOG, 2012)	47
Figure 16 : Simulation de l'évolution de la concentration de bromure dans les eaux du piézomètre Pila 2 sur un mois (rapport n° 3).....	49
Figure 17 : Flux tirés du modèle numérique par secteur pour une semaine standard de turbinage et évaluation des quantités de PCB s'exfiltrant de la nappe (rapport n° 3).....	50
Figure 18 : Variantes d'assainissement - Démarche générale et identification des variantes réalisables (rapport n° 11)	61
Figure 19 : Implantation des mesures préliminaires à l'assainissement (rapport n°12).....	64
Figure 20 : Profil schématique d'un drain d'interception du flux amont (rapport n°12)	65
Figure 21 : Implantation des drains d'interception du flux amont (rapport n°18).....	65
Figure 22 : Position des puits pour l'épuisement de la nappe (rapport n°12)	66
Figure 23 : Flux entrant et sortant du confinement préliminaire (rapport n°12)	67
Figure 24 : Zone d'appel des différents puits – mesures préliminaires (rapport n°12)	68
Figure 25: illustration du prélèvement automatisé (document 2).	72
Figure 26: Adsorption des PCB _i sur les parois d'un flacon en verre en fonction de la durée du stockage (d'après Wolska et al. (2005)).	73

Figure 27: Teneurs des 6 congénères (PCBi) en fonction de la profondeur de la carotte 10 du lac de Schiffenen (source : document 3)	79
Figure 28: Proportion de chaque congénère (PCBi) en fonction de la profondeur de la carotte 10 du lac de Schiffenen (source : document 3)	80
Figure 29: schéma synthétique de Forstner (1989) illustrant les mécanismes de contrôle du devenir des PCB dans le système aquatique (présenté dans le document 3).....	81
Figure 30: relation entre teneurs en PCB et fractions fines des sédiments	82
Figure 31: relation entre teneurs en PCB et pourcentage de carbone organique	82
Figure 32: Répartition des PCB entre sédiment et organismes vivants après contamination d'un mésocosme (Wang et al., 1999)	83
Figure 33: Relation entre teneurs en PCBi et la somme des teneurs en PCB-dl 118 et 105 d'après les données des échantillons LAC 1 à 14 (document 3)	90

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des teneurs en PCB totaux dans les échantillons solides (rapport n° 11)	22
Tableau 2 : Estimation de la masse totale de PCB (rapport n° 11).....	23
Tableau 3 : analyses des PCB totaux dans les lixiviats OTD (rapport n° 11)	25
Tableau 4 : Synthèse des principaux dépassements des limites Osites (PCB, NH4, chlorure de vinyle) (rapport n° 11)	28
Tableau 5 : Bilans hydrauliques simulés des semaines du 2 juin et du 21 décembre 2008 (rapport n° 3).....	45
Tableau 6 : Répartition simulée des échanges entre la nappe et la Sarine pour la semaine du 2 au 8 juin 2008 (rapport n° 3).....	45
Tableau 7 : Bilan hebdomadaire des flux de la nappe des alluvions (rapport n° 11).....	46
Tableau 8 : Estimation des quantités de PCB exportées par le modèle (rapport n° 3).....	50

Liste des annexes

Annexe 1 : Revue bibliographique et retour d'expérience relatifs à l'assainissement des PCB

Annexe 2 : Revue bibliographique relative aux modèles de transfert particulaire et de prévisions des concentrations en PCB dans différents milieux

1. Contexte de l'étude

1.1. INTRODUCTION

Le lieu-dit de la Pila, situé sur la commune d'Hauterive, au Sud-Ouest de la ville de Fribourg, a été utilisé comme décharge d'ordures ménagères entre 1952 et 1975. Des déchets industriels (notamment des condensateurs et divers déchets imprégnés par des PCB) ont également été entreposés sur ce site.

Les premières investigations sur ce site ont débuté à la suite d'une demande déposée par un Conseiller général de la Ville de Fribourg le 16 décembre 2003. Celle-ci a conduit la Ville de Fribourg à engager l'étude de ce site pollué, selon la procédure en étapes prévue par l'Ordonnance fédérale sur les sites contaminés (OSites).

Une investigation préalable historique (2004), puis une investigation préalable technique (2005), ont conclu à la nécessité d'assainir ce site.

Des investigations plus approfondies, réalisées en 2006 et 2008, ont mis en évidence l'ampleur de la pollution du site, notamment par des PCB. Ces résultats ont conduit au printemps 2007 à un contrôle de l'état de la contamination de la faune piscicole dans la Sarine, rivière bordant le site de la décharge, et à la mise en place de mesures physiques pour limiter l'accès au site (Décision préfectorale du 11 décembre 2007).

Les très fortes teneurs en PCB de type dioxine trouvées dans la chair des poissons ont abouti le 29 août 2007 (par ordonnance du Conseil d'État) à une interdiction de la pêche dans la Sarine, entre les barrages de Rossens et de Schiffenen. Le 2 octobre 2007, le Conseil d'État a adopté un arrêté relatif à l'organisation d'un projet d'assainissement de l'ancienne décharge de la Pila.

La nécessité d'assainir le site a été confirmée par les résultats de l'investigation détaillée de l'ensemble du site (2008) et des études et investigations menées en 2009. Le Service de l'environnement s'est déterminé sur les mesures à prendre notamment les 26 janvier 2009 et 3 mars 2010, sur la base des valeurs de concentrations définies en Suisse pour l'évaluation des atteintes portées aux eaux par les sites pollués.

Les coûts d'assainissement, basés sur une excavation totale des sols et déchets (270 000 m³ de matériaux souillés), sont estimés à plus de 250 000 000 CHF. Ces coûts ne prennent en compte que l'assainissement de la décharge elle-même, hors assainissement des eaux superficielles et des sédiments.

Notons que le projet d'assainissement proposé par les bureaux d'études est en cours d'évaluation par les Autorités.

La Direction de l'aménagement, de l'Environnement et des constructions (DAEC) de l'État de Fribourg (Suisse) a confié au BRGM et à l'IRSTEA une mission d'expertise des documents relatifs à la problématique de la décharge de la Pila.

1.2. PRINCIPES DE L'EXPERTISE

L'expertise des différents documents consiste en une analyse critique des éléments justifiant des vérifications particulières. Elle consiste à détecter dans les documents soumis à l'expertise et eu égard à la réglementation en vigueur :

- Ce qui est conforme ;
- Ce qui manque ;
- Les incertitudes du dossier.

La présente expertise concerne essentiellement les investigations de la décharge, les investigations des eaux souterraines (et leur modélisation), les investigations des milieux aquatiques et le projet d'assainissement de la décharge.

1.3. RÉUNION DE DÉMARRAGE

La réunion de démarrage a eu lieu le 26 janvier 2012 en présence de M. Chardonens (SEn), M. Constantin (SEn), Mme Wermeille (OFEV), M. Buscarlet (Brgm) et M. Colombano (Brgm). Une visite de la décharge de la Pila a été réalisée à cette occasion.

1.4. PIÈCES DU DOSSIER D'EXPERTISE ET QUESTION POSEE

La question initialement posée par le SEn est la suivante : quels seront les effets des mesures d'assainissement qui pourraient être prises au niveau de la décharge sur les concentrations dans les eaux souterraines et le milieu aquatique (eaux superficielles, sédiments et faunes) ?

Bien que claire, cette question porte sur de multiples compartiments (la décharge, l'aquifère sous-jacent, la rivière, les poissons) qui ont chacun un fonctionnement qui leur est propre. Dans ces conditions, et à ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'apporter une réponse à une question aussi globalisante. Aussi, il a été convenu, en concertation avec le commanditaire, d'effectuer une première étape portant sur les questions suivantes :

- Est-ce que les diagnostics posés sont corrects et est-ce que les mesures préliminaires à l'assainissement de la décharge sont adéquates ?
- Quelles sont les lacunes identifiées et les recommandations pour y pallier ?
- Quelles sont les démarches à entreprendre pour mettre en relation les émissions de la décharge avec la pollution de la Sarine (eaux, sédiments, poissons) ?

Les documents consultés pour la présente expertise sont listés ci-après (avec le nom du fichier informatique puis les références du rapport) :

1. 010501 - Sarine surveillance de la qualité des sédiments - rapport Pronat.pdf :

PRONAT conseil SA (2010) – La Sarine : surveillance de la qualité des sédiments - Rapport final – Version originale mai 2001– Mise à jour novembre 2010 – Rapport 2044. 26 pages.

2. 090216 - La Pila - géostatistique - rapport KIDOVA.pdf :

KIDOVA (2009) - Modélisation géostatistique de la contamination de la décharge de la Pila - Rapport de synthèse - Rapport RP CSD 2009001 - Avril 2009. 61 pages.

3. 091006 - La Pila - modèle hydrogéologique - rapport CSD.pdf :

CSD Ingénieurs (2009) - Consortium la Pila - Décharge de la Pila - Modélisation hydrogéologique numérique - Rapport FR2706.600.80 - Octobre 2009. 42 pages.

4. 101116 - PCB Sarine - eaux et sédiments 2008 - rapport Pronat.pdf :

PRONAT conseil SA (2010) - Pollution de la Sarine par les PCB (secteur Posieux – Bösingén) – Inclus embouchures de la Gérine et de la Glâne – Analyses d'eau et de sédiment – Mandat ES1 de décembre 2007 – Rapport final – Version originale avril 2008 – Mise à jour novembre 2010 - Rapport 2547. 39 pages.

5. 101129 - PCB Sarine - eaux et sédiments lacs 2009 - rapport Pronat.pdf :

PRONAT conseil SA (2010) – Etude du lac de Schiffenen et du lac de Péroilles - Pollution de la Sarine par les PCB - Mandat ES2 étape 2 – Rapport final – Version originale décembre 2009 – Mise à jour novembre 2010 - Rapport 2631. 49 pages

6. 101129 - PCB Sarine-eaux et sédiments lacs 2009_annexes-rapport Pronat.pdf :

PRONAT conseil SA (2010) – Etude du lac de Schiffenen et du lac de Péroilles - Pollution de la Sarine par les PCB - Mandat ES2 étape 2 – Rapport final – Version originale décembre 2009 – Mise à jour novembre 2010. Rapport 2631. 60 pages

7. 101228 - La Pila - projet assainissement - rapport CSD.pdf :

CSD Ingénieur (2010) - Consortium la Pila - Décharge de la Pila - Projet d'assainissement selon l'OSites - Rapport FR2706.900 - Décembre 2010. 267 pages.

8. 110223 - PCB Sarine - synthèse eaux et sédiments - rapport Pronat.pdf :

PRONAT conseil SA (2011) - Pollution de la Sarine par les PCB – Etude complémentaire en aval de la pila et synthèse des résultats 2001 -2010 – Rapport final – Février 2011 – Rapport 2739-2. 37 pages

9. 110615 - PCB Sarine - synthèse poissons.pdf :

OFEV (2011) - PCB – Sarine – synthèse poissons : tableau de résultats compilés par l'OFEV en juin 2011,

10. 110617 - La Pila - expertise - présentation BRGM.pdf :

La Pila, Expertise, Séance SEn-BRGM, Discussion préalable, Etat de Fribourg, Service de l'Environnement (Sen), 17 juin 2011, 30 p.

11. pila_rapport_investigation_detaillee.pdf :

CSD Ingénieurs (2008) - Consortium la Pila - Décharge de la Pila - Investigation détaillée de l'ensemble du site - Rapport FR02706.300 - Décembre 2008, 305 pages.

Par ailleurs, des documents complémentaires ont été fournis au cours de l'expertise :

12. Pila.pdf :

CSD Ingénieurs (2011) - Décharge de la Pila - Mesures préliminaires a l'assainissement - Dossier de mise a l'enquête - Rapport explicatif - Rapport FR2706.911.500- Avril 2011, 81 pages.

13. 2010.07.05 CSD programme 2010 surveillance et monitoring.pdf :

CSD Ingénieurs (2010) – Ancienne décharge de la Pila – Programmes 2010 pour la surveillance de la décharge et le monitoring de la Sarine. - Rapport FR2706.900.200- juillet 2010, 15 pages.

14. 2008.08 CSD-Nicolas Michon modélisation hydraulique.pdf :

INP Grenoble/ENSHMG/CSD Ingénieurs (2008) - Modélisation hydraulique 1D et 2D de la Sarine en aval d'un site pollué aux PCBs, 2008, 68 pages.

15. fichier au format tableur contenant les données PCB (concentrations individuelles de 12 congénères « dioxin-like » et somme de ces congénères) pour 2007-2008.

16. Ensemble de 4 fichiers (format pdf) présentant les données de congénères PCB, poids et taille pour les années 2008, 2009, 2010 et 2011

17. situation drains.pdf

Dans la suite du rapport, il sera fait référence à ces documents en utilisant leurs numéros.

Notons que d'après la législation suisse relative à la gestion des sites pollués, il est possible de s'écarter du but d'assainissement. A cet effet, l'article 15 de l'OSites mentionne : « *L'assainissement a pour but d'éliminer les atteintes, ou les dangers concrets d'apparition de telles atteintes, qui ont été à l'origine des besoins d'assainissement visés aux articles 9 à 12... Quand l'assainissement vise à protéger les eaux souterraines, on s'écartera de ce but :*

- a. *si, ce faisant, on réduit globalement la pollution de l'environnement;*
- b. *si cela permet d'éviter des coûts disproportionnés, et*
- c. *si l'utilisation des eaux souterraines situées dans le secteur A de protection des eaux est garantie ou si les eaux de surface en liaison hydraulique avec les eaux souterraines situées hors du secteur A de protection des eaux satisfont aux exigences relatives à la qualité des eaux formulées dans la législation sur la protection des eaux.*

Quand l'assainissement vise à protéger les eaux de surface, on s'écartera du but:

- a. *si, ce faisant, on réduit globalement la pollution de l'environnement;*
- b. *si cela permet d'éviter des coûts disproportionnés, et*
- c. *si les eaux satisfont aux exigences relatives à la qualité des eaux formulées dans la législation sur la protection des eaux. »*

Pour réaliser cette expertise, le Brgm s'est associé avec l'IRSTEA (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) qui a traité les parties relatives à la chaîne trophique. Dans un souci de clarté, l'expertise a été scindée en différentes parties :

- Contexte géologique et hydrogéologique ;
- Investigations détaillées de la décharge ;
- Modélisation hydrogéologique de la décharge et de ses alentours ;
- Géostatistique appliquée aux matériaux de la décharge ;
- Assainissement de la décharge ;
- Investigations du milieu aquatique (expertise commune Brgm et IRSTEA).

L'expertise porte sur les aspects techniques et scientifiques du dossier, au travers d'une analyse critique des documents consultés. Certaines pistes, qui mériteraient d'être explorées dans une perspective d'optimisation technico-économique sont évoquées.

Il est à noter que des avis complémentaires ont été donnés sur d'autres aspects de la problématique de la décharge de la Pila (curage des sédiments à proximité de la décharge,

mise en place d'un dispositif de vérification de l'étanchéité des palplanches, drainage de l'amont de la décharge...). Ces avis ne font pas partie, de manière exhaustive, du présent rapport.

De plus, il faut noter que les processus de contrôle de transfert des contaminants au sein de la rivière et le lien entre l'extension de l'assainissement de la décharge et l'évolution de la contamination des poissons et des sédiments ne faisaient pas partie du mandat des bureaux d'études.

Enfin, la seconde étape de l'expertise portera sur l'évaluation du projet d'assainissement en tant que tel.

1.5. RÉUNION DE RESTITUTION

La réunion de restitution de l'expertise s'est déroulée le 30 mai 2012 en présence de :

- Etat de Fribourg : M. Chardonens, M. Constantin, Mme Folly, M. Cosandey, M. Wicky,
- OFEV : Mme Wermeille,
- Brgm : M. Rouvreau, M. Bataillard et M. Colombano,
- IRSTEA: M. Babut.

2. Contextes géologique et hydrogéologique

Le site de la Pila, situé sur le territoire de la commune d'Hauterive, est localisé dans un méandre de la rivière Sarine (Figure 1).

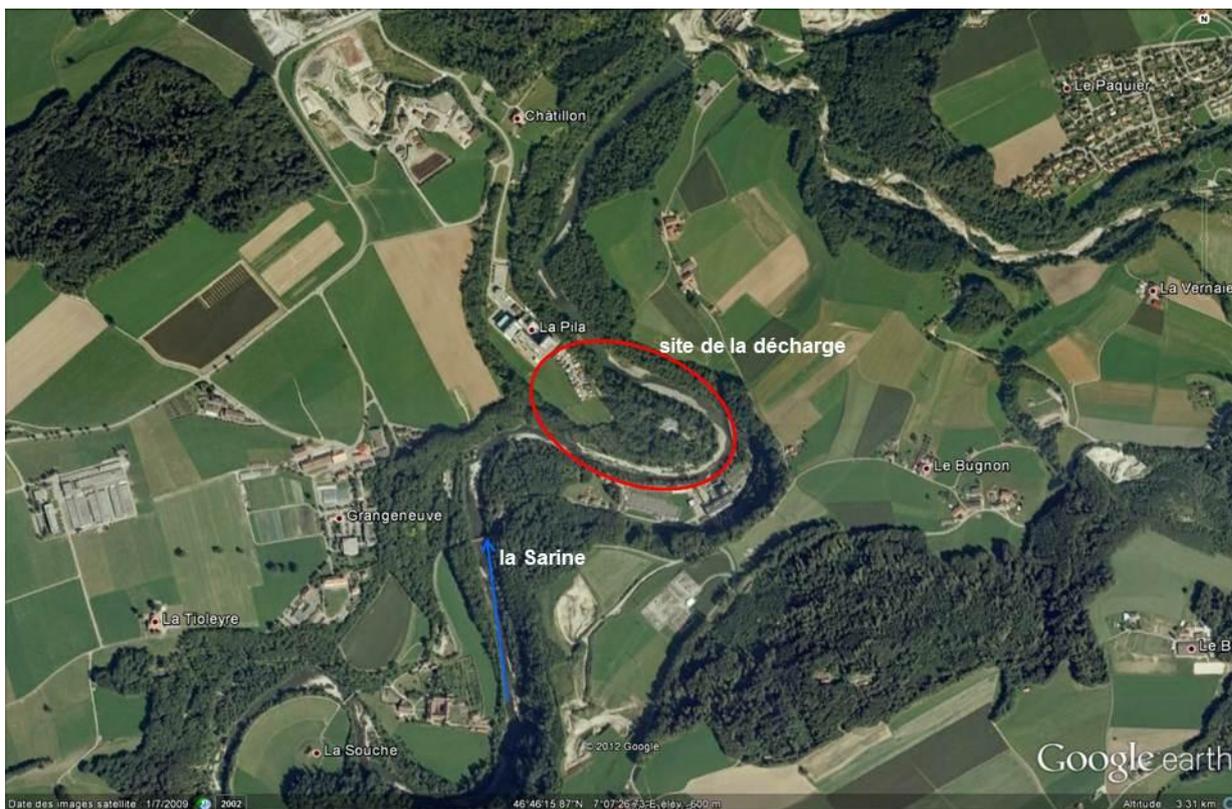


Figure 1 : Localisation du site d'étude (image Google Earth – largeur de la photo : 3km)

2.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE

Les principales formations géologiques rencontrées sont les suivantes, des plus anciennes au plus récentes :

- Le substratum rocheux est constitué par la molasse gréseuse d'âge burdigalien, plongeant vers l'Est avec un pendage de quelques degrés. Au droit du site, cette molasse forme un talus sur lequel s'appuie le flanc sud-ouest de la décharge. La molasse constitue une large part du lit de la Sarine ;
- Le sommet et le flanc du talus molassique sont recouverts de graviers fluvioglaciaires déposés lors de l'épisode glaciaire du Würm, appelés « Graviers de la Tuffière » ;
- Les alluvions récentes de la Sarine, constituées essentiellement de graviers sableux, se sont déposées sur le substratum molassique et les graviers de la Tuffière ;

- Les déchets de la décharge reposent sur cet assemblage géologique. Entre les alluvions récentes et les déchets stockés subsistent quelques lambeaux de paléosol.

Deux profils géologiques SSW-NNE, présentés à la Figure 2, synthétisent le contexte géologique rencontré au droit du site.

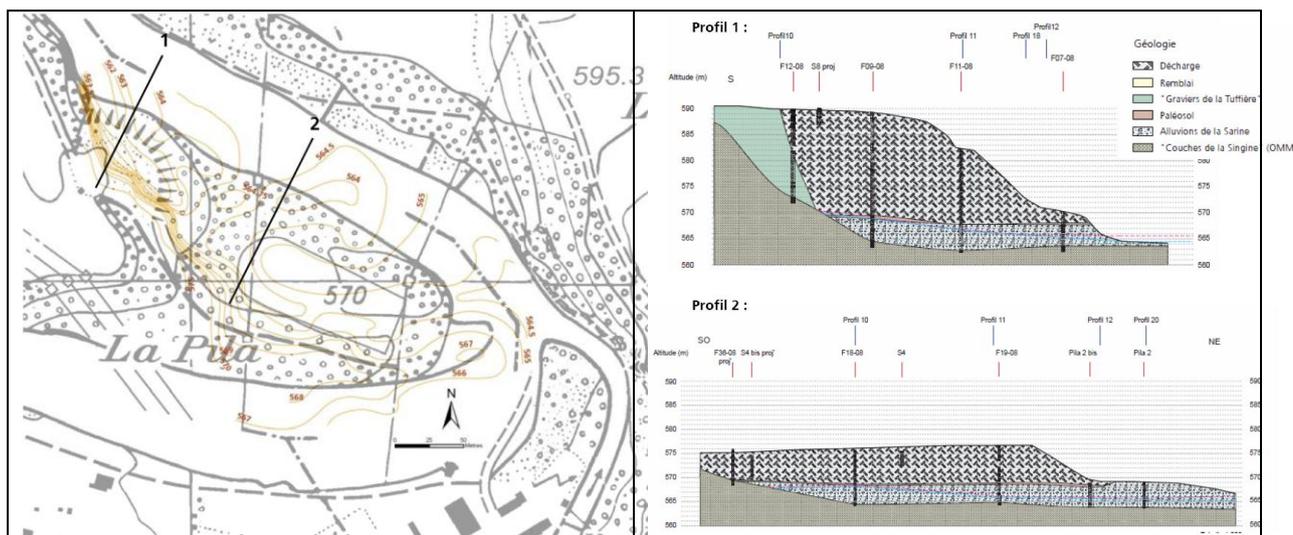


Figure 2 : Carte du toit de la molasse et coupes géologiques schématisiques au droit du site
(rapport n° 3)

La description du contexte géologique réalisée par CSD Ingénieurs est documentée et n'appelle pas de commentaires.

2.2. CONTEXTE HYDROGÉOLOGIQUE

Une nappe phréatique se développe dans les alluvions récentes de la Sarine. Compte-tenu de la lithologie des terrains et des écarts de perméabilité entre les alluvions récentes très perméables et les grès burdigaliens de plus faible perméabilité, ces derniers ont été considérés - pour la modélisation - comme formant un substratum quasi imperméable à la base de la nappe phréatique.

Les principaux éléments régissant le fonctionnement hydraulique de la nappe peuvent être décrits de la façon suivante :

- La nappe est en contact hydraulique avec la Sarine, la rivière alimentant ou drainant la nappe selon son niveau. Le débit, et par conséquent le niveau de la Sarine, sont en grande partie contrôlés par les lâchers d'eau de la centrale hydroélectrique d'Hauterive, implantée sur la rive droite de la rivière, dans la boucle du méandre en amont de la décharge ;
- Les graviers de la Tuffière sont le siège d'un écoulement pelliculaire qui vient alimenter la nappe des alluvions ;

- Par ailleurs, il existe probablement des échanges hydrauliques avec le substratum molassique, mais ceux-ci sont sans doute faibles du fait de la perméabilité réduite des molasses burdigaliennes ;
- Enfin, la recharge par les précipitations tombant sur l'emprise de la décharge contribue à alimenter la nappe.

Deux campagnes piézométriques, réalisées en juillet et août 2005, ainsi que les suivis piézométriques, ont permis de déterminer les sens d'écoulement de la nappe et son extension dans les alluvions. En période de turbinage, le niveau de la Sarine est soutenu par la centrale d'Hauterive. La rivière, plus haute que la nappe, alimente alors la nappe des alluvions et conduit à un état piézométrique de hautes-eaux tel que celui qui est présenté en Figure 3.

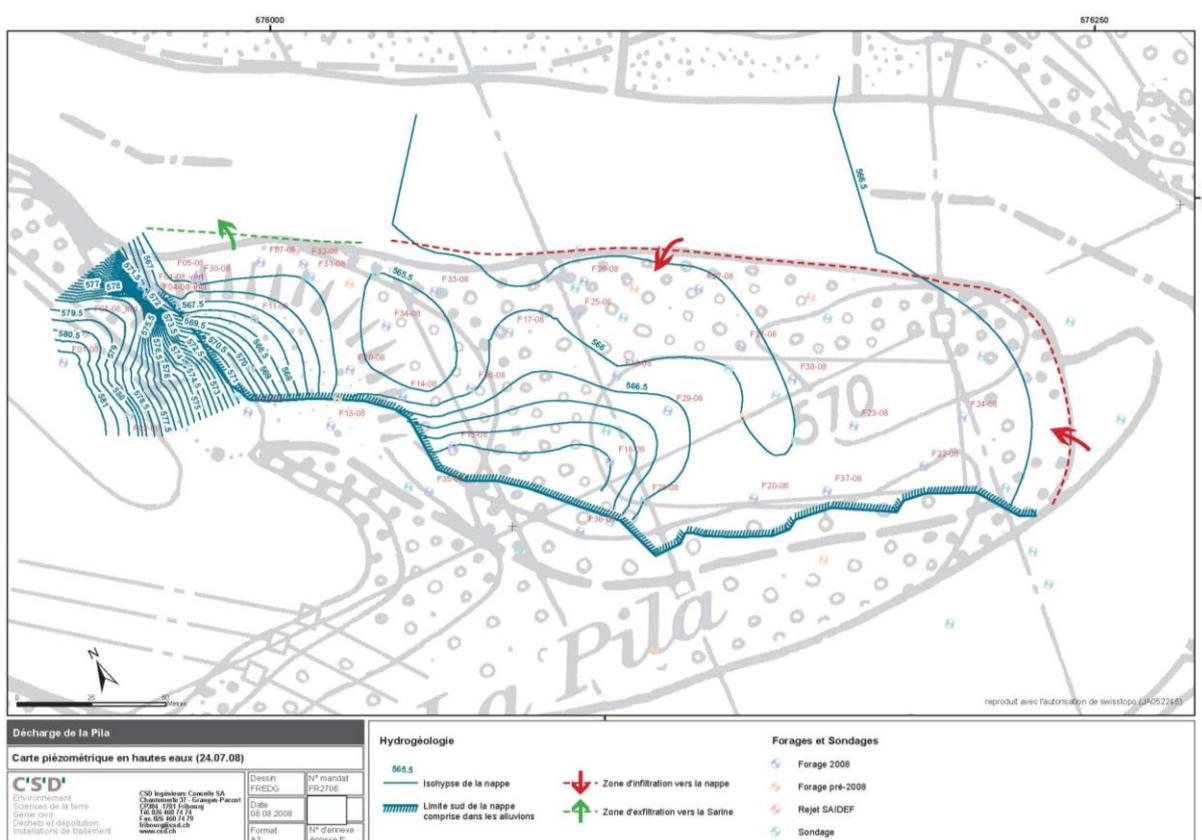


Figure 3 : Carte piézométrique hautes-eaux (période de turbinage) de la nappe des alluvions (rapport n° 3)

Hors des phases de turbinage, lorsque la centrale est l'arrêt, le niveau de la Sarine est plus bas que celui de la nappe et la rivière draine la nappe des alluvions. La Figure 4 montre un état piézométrique de basses-eaux relevé en phase d'arrêt de la centrale électrique.

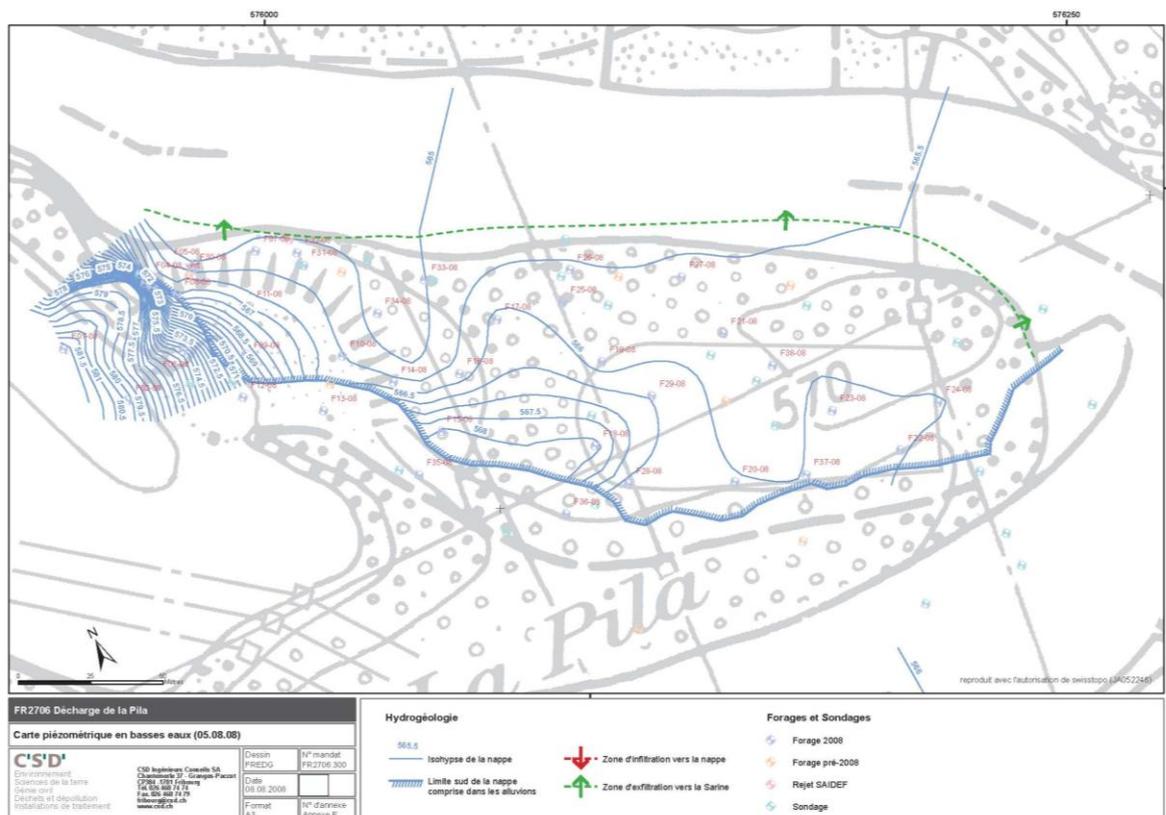


Figure 4 : Carte piézométrique basses-eaux (hors période de turbinage) de la nappe des alluvions (rapport n° 3)

La description du contexte hydrogéologique réalisée par CSD Ingénieurs est correcte et n'appelle pas de commentaires.

2.3. CONCLUSIONS ET BILAN DES RECOMMANDATIONS

Les descriptions des contextes géologiques et hydrogéologiques réalisées par CSD Ingénieurs sont correctes, bien documentées et n'appellent pas de commentaires.

Elles mettent en lumière la présence d'une nappe phréatique (au droit de la décharge) se développant dans les alluvions récentes de la Sarine. Les échanges entre la Sarine et la nappe alluviale au droit du site sont contrôlés par les lâchers d'eau de la centrale hydroélectrique d'Hauterive.

Les remarques relatives aux graviers de la Tuffière sont présentées dans le chapitre 5.

3. Investigations détaillées de la décharge

3.1. INTRODUCTION

Les objectifs de l'investigation de détail étaient, conformément à l'article 14 de l'ordonnance OSites, d'identifier (cf. rapport n°11) :

- *« Le type, l'emplacement, la quantité et la concentration des substances dangereuses pour l'environnement présentes sur le site,*
- *Le type des atteintes à l'environnement effectives et possibles, la charge et l'évolution de ces atteintes dans le temps,*
- *L'importance et l'emplacement des domaines environnementaux menacés. »*

L'investigation détaillée complémentaire de l'ensemble du site avait pour objectif de préciser et compléter les informations disponibles pour ces différents points. Elle devait servir à l'autorité compétente de base d'appréciation pour définir les objectifs et l'urgence de l'assainissement au sens de l'art 15 de l'OSites.

La présente expertise se concentre principalement sur la pollution du site par les PCB. Les autres pollutions seront abordées pour les besoins de la présente expertise.

3.2. ANALYSES DES ECHANTILLONS SOLIDES

Prélèvements des échantillons

Les PCB sont des molécules présentant la particularité de s'adsorber fortement sur les plastiques. Les prélèvements de solides réalisés ont été stockés dans des sacs plastiques avant leur analyse en laboratoire. Etant donné la quantité de sols stockée par sac (3 kg), on peut considérer que ce mode de stockage n'a pas généré d'erreur importante en ce qui concerne la mesure des concentrations sur la matrice solide.

Le Brgm recommande de stocker les futurs échantillons dans des bocaux en verre et de prélever les solides au milieu des bocaux afin de limiter les erreurs liés aux phénomènes d'adsorption.

Nombre d'échantillons et représentativité

Au total, 51 fouilles et sondages ont été réalisés sur la décharge. La répartition de ces fouilles et de ces sondages est correcte.

Au total, 230 analyses de PCB ont été réalisées sur les échantillons de la décharge. Les analyses mettent en lumière une disparité importante liée au mode d'exploitation de la décharge (à l'avancement en nez de talus).



Figure 5 : Situation des coupes et des sondages (rapport n° 11)

PCB totaux [mg/kg]	Echantillons totaux		Décharge	Alluvions
	Nbre éch.	Proportion	Nbre éch.	Nbre éch.
< LQ	37	16%	8	29
> LQ < 0.1	9	4%	1	8
0.1 – 1	54	23%	42	12
1 – 10	69	30%	61	8
10 – 50	40	17%	38	2
50 – 1'000	17	7%	16	1
> 1'000	4	2%	4	0
Total	230	100 %	170 (74%)	60 (26%)

Tableau 1 : Synthèse des teneurs en PCB totaux dans les échantillons solides (rapport n° 11)

Etant donné la nature hétérogène de la décharge, son mode d'exploitation passée et les conclusions de l'étude géostatistique, il n'est pas nécessaire de réaliser des investigations

complémentaires dans le but de caractériser le massif de déchets et des alluvions sous-jacents.

Pour autant, la molasse sous-jacente potentiellement impactée, et pouvant présenter un potentiel de relargage (même si le projet d'assainissement total de la décharge proposé par CSD Ingénieurs était réalisé), a été peu prise en compte. Ce point pourrait être amélioré préalablement à l'engagement des travaux d'assainissement.

Estimation de la répartition des PCB en fonction des variations lithologiques

Les PCB ont tendance à s'adsorber sur la matière organique. Par ailleurs, ce type de composés s'adsorbe préférentiellement sur des matrices fines (présentant des grandes surfaces spécifiques). Malheureusement, aucune analyse et étude n'ont été réalisées dans ce sens.

Remarque BRGM : il aurait été souhaitable de réaliser des analyses granulométriques et des analyses sur les taux de matière organique de certaines parties des échantillons prélevés dans le but de :

- Confirmer ou infirmer la répartition des PCB en fonction de ces données ;
- Préparer les pré-études relatives à la séparation des matériaux présentant de fortes concentrations en PCB.

Estimation de la masse totale de PCB

La masse totale des PCB a été estimée à partir du volume des matériaux et des tranches des concentrations moyennes en PCB.

Catégories (somme PCB mg/kg)	Masse vol. kg/m ³	Volume en place m ³	Masse PCB en grammes
0-1	1'800	117'000	59'000
1-10	1'800	92'000	612'000
10-50	1'800	38'000	1'722'000
50-1'000	1'800	21'000	9'607'000
1'000-20'000	1'250	4'000	7'553'000
Total		272'000	19'553'000

Tableau 2 : Estimation de la masse totale de PCB (rapport n° 11)

La masse totale de PCB dans la décharge est estimée à 20 t. Cette masse a été estimée sur la base des concentrations en PCB mises en évidence lors des diagnostics. Il faut noter que cette masse ne tient pas compte :

- des effets pépites liés à la présence de condensateurs purs (les condensateurs rencontrés dans la décharge présentent des concentrations variant entre 21 000 et 92 500 ppm),

- et des PCB que pourrait contenir la molasse altérée (cette dernière peut provoquer des relargages, ou « back-diffusions » ; Carey, G.R. et McBean, E.A., 2010).

Il est donc vraisemblable que la somme totale de PCB dans la décharge soit plus importante que l'estimation actuelle de 20 t. Pour autant, l'estimation de la quantité exacte de PCB dans la décharge n'est pas possible avec les éléments actuellement disponibles.

3.3. RELARGAGE DE LA DECHARGE

Le relargage de la pollution dans la décharge peut s'opérer de deux façons :

- Erosion et ruissellement : des déchets purs présents en pied de talus, le long de la décharge au Nord-Ouest de la décharge, témoignent de l'importance de ce phénomène ;
- Percolation et migration dans la nappe alluviale en relation avec la Sarine.

Erosion et ruissellement

Les études et les observations de terrain ont mis en évidence le fait que l'érosion et le ruissellement permettent le transfert constant de petites quantités de condensateurs (rapport 11). Pour autant, aucune quantification relative à ce phénomène n'a été réalisée à notre connaissance.

La quantification des phénomènes de ruissèlement et de leur impact sur le cours d'eau aurait été intéressante à réaliser. En effet, cette quantification, alliée à la quantification du relargage, via la nappe aurait permis une première approche de la masse de PCB sortie de la décharge et donc une estimation, même grossière, de la quantité de PCB présente dans la milieu aquatique.

Notons que les parties de la décharge les plus sensibles à ces phénomènes (au niveau des puits 1 à 4) vont être traitées dans le cadre des mesures d'assainissement préliminaires (cf. § 7.3).

Il n'est donc plus possible et nécessaire de réaliser l'évaluation de cette érosion.

Tests de lixiviation

Des essais de lixiviation ont été réalisés sur des échantillons issus de la décharge.

Echantillon	Matériaux	PCB totaux [mg/kg]	Lixiviat OTD, PCB totaux [µg/L]
F07-08 2-4	Alluvions	19.44	26.57
F09-08 12-14	Décharge	730.57	102.06
F09-08 20-22	Alluvions	4.52	1.49
F11-08 0-2	Décharge	1'124.88	38.23
F11-08 16-18	Alluvions	6.49	2.70
F11CV - Composite vers F11	Décharge	1'222.92	2'248.04
F12-08 2-4	Remblai	8.24	0.79
F14-08 18-20	Décharge	11.05	7.53
F15-08 18-20	Décharge	246.39	229.62
F15-08 22-24	Alluvions	2.37	1.80
F16-08 8-10	Décharge	2.67	1.12
F18-08 4-6	Décharge	3.10	31.88
F19-08 6-8	Décharge	482.76	795.07
F19-08 10-12	Alluvions	1.16	0.48
F20-08 2-4	Remblai	1.08	0.02
F23-08 8-10	Décharge	3.96	0.48
F28-08 4-6	Décharge	0.39	2.66
F29-08 8-10	Décharge	6.84	4.17
F29-08 10-12	Alluvions	0.04	0.05
F38-08 2-4	Décharge	6.11	4.57
Hot-spot basses eaux	Décharge ²	123.2	142.9

Tableau 3 : analyses des PCB totaux dans les lixiviats OTD (rapport n° 11)

Au vu des résultats, il n'est pas possible de faire de relation entre les concentrations en PCB dans la matrice solide et dans les lixiviats. Cette corrélation est d'autant plus difficile à réaliser que les teneurs en matière organique et les granulométries n'ont pas été systématiquement prises en compte.

Les tests de lixiviation ont mis en évidence la présence de PCB sous forme de produits purs (échantillon F11CV), ce qui est très révélateur du relargage des effets pépites. A proximité de ces pépites (condensateurs purs), et à une échelle très restreinte, il est possible que les PCB en phase liquide très concentrée suivent les lois régissant les écoulements triphasiques.

Il faut également noter que les résultats de ces tests présentent des différences par rapport aux tests de lixiviation théoriques pris en compte pour déterminer les seuils d'assainissement (cf. Directive de l'OFEV pour la lixiviation en colonne de matériaux de sites pollués, selon l'ordonnance sur les sites contaminés, 2000) et qui ont conduit aux seuils d'assainissement, proposés par le bureau d'ingénieurs, de 0,62 ppm en PCB Totaux dans les alluvions et à 4,21 ppm en PCB Totaux dans les déchets (Rapport n°7 et cf. chapitre 7).

Utilisation des données en vue de la modélisation des eaux souterraines

Les données récoltées au cours de ces tests de lixiviation pourraient être utilisées en tant que données d'entrées du modèle de modélisation hydrodynamique et hydrodispersif (Modflow) pour estimer la quantité de polluants sortant de la masse totale de déchets.

Ces données pourraient être couplées avec les données piézométriques issues du suivi de la nappe qui permettraient, quant à elles, d'estimer l'état d'équilibre et le relargage naturel de la décharge.

Ainsi, les termes de « source decay » et de relargage continu pourraient être approchés (cf. chapitre 5).

3.4. ANALYSES DES ECHANTILLONS D'EAUX SOUTERRAINES ET ESTIMATION DES FLUX MASSIQUES D'EAUX SOUTERRAINES

L'objectif final de la caractérisation des eaux souterraines est de pouvoir estimer le milieu de transfert « nappe alluviale » vers la Sarine.

Prélèvements des échantillons

Différents systèmes de purge et de prélèvements des eaux souterraines ont été testés (système Waterra, canule) lors des différentes investigations. Des blancs ont été réalisés sur certains prélèvements.

Le Brgm attire l'attention sur le fait que les volumes des colonnes d'eau doivent être renouvelés suffisamment lors de la purge (Guide pratique « échantillonnage des eaux souterraines » OFEV 2003).

Par ailleurs, le Brgm attire l'attention sur la forte probabilité de contamination croisée liée aux propriétés chimiques des PCB. C'est pourquoi, l'ensemble du matériel de prélèvement non consommable (i.e. pompe) doit être correctement nettoyé après chaque prélèvement. De plus, le matériel consommable (i.e. tuyau..) doit être changé à chaque prélèvement.

Par ailleurs, le mode de prélèvement des eaux souterraines retenu tend vraisemblablement à sous-estimer les teneurs en PCB (importante longueur de tuyau..).

Il serait intéressant :

- De réaliser des prélèvements en nettoyant l'ensemble du matériel utilisé avec de l'hexane ;
- et d'analyser les PCB dans l'hexane.

Cette opération renouvelée plusieurs fois permettrait d'établir une corrélation entre les résultats sans nettoyage à l'hexane et avec nettoyage à l'hexane.

Une fois cette corrélation établie, les prélèvements normaux (sans nettoyage à l'hexane) pourraient être de nouveau réalisés pour le suivi classique des eaux souterraines, sous réserve qu'un même protocole soit ensuite mis en œuvre pour chaque point de contrôle d'une campagne à l'autre (matériel de pompage, longueur de flexible, purge, temps et débit de pompage etc...) afin de permettre la comparaison des résultats d'une campagne à l'autre.

Nombre de piézomètres et représentativité

Les points de prélèvements des eaux souterraines sont représentatifs de la décharge ; cependant des données complémentaires doivent être acquises en vue de la bonne compréhension des phénomènes et notamment en vue de l'amélioration de la modélisation hydrodynamique et hydrodispersive. Il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08 (cf. chapitre 5).

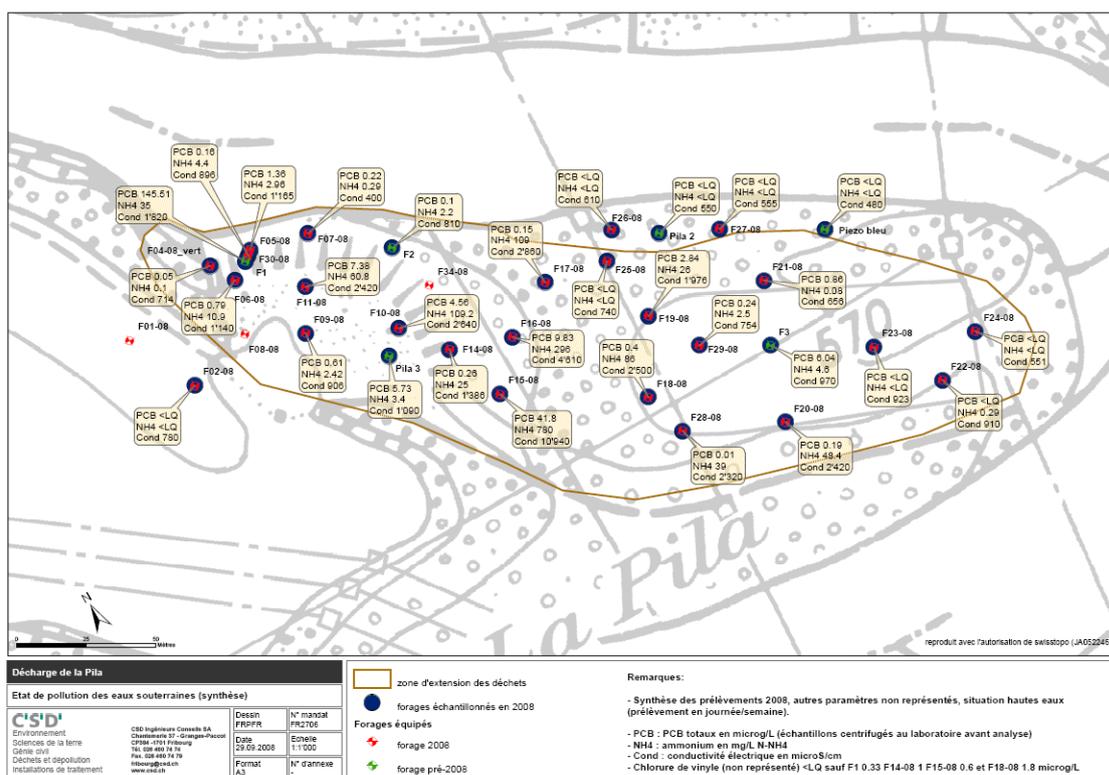


Figure 6: Points de prélèvement des eaux souterraines et synthèse de la pollution en 2008 (rapport n° 11)

Estimation des flux hydriques et des échanges nappes-rivière

Les remarques sur les flux hydriques sont discutées dans le chapitre relatif à la modélisation (chapitre 5). Des données complémentaires sont nécessaires, notamment à l'aide de sondes d'acquisition automatiques de niveau d'eau, pour caler le modèle hydrodynamique. Cette acquisition devrait porter sur plusieurs cycles hydrologiques.

Par ailleurs, des mesures des vitesses d'écoulements latéraux devraient être entreprises afin de mieux déterminer les relations nappe-rivière.

Ces mesures permettraient d'estimer plus finement les flux entrants et les flux sortant de la décharge en fonction des hautes et des basses eaux.

Estimation du flux massique de PCB

Les suivis des eaux souterraines ont mis en lumière des dépassements des valeurs de l'OSites pour les PCB, le chlorure de vinyle et l'ammonium.

	PCB totaux [µg/l]	Ammonium [mg/l]	Chlorure de vinyle [µg/l]
Annexe 1 OSites	0.1	0.5	0.1
Piézomètres (PCB échantillons centrifugés)			
F1	145.51	35	0.33
F2	0.10	2.2	<LQ
F3	6.04	4.6	<LQ
F02-08	<LQ	<LQ	<LQ
Pila 2	<LQ	<LQ	<LQ
Pila 3	5.73	3.4	<LQ
Piézo bleu	<LQ	<LQ	<LQ
F04-08 vertical	0.05	0.1	<LQ
F05-08	1.36	2.96	<LQ
F05-08 (purge 900L)	<LQ	14.5	na
F06-08	0.79	10.9	<LQ
F07-08	0.22	0.29	<LQ
F09-08	0.61	2.42	<LQ
F09-08 (purge 200L)	0.91	1.72	na
F10-08	4.56	109.2	<LQ
F11-08	7.38	60.8	<LQ
F14-08	0.26	25	1
F15-08	41.80	780	0.6
F15-08 (purge 200L)	116.10	585	na
F16-08	9.83	296	<LQ
F17-08	0.15	109	<LQ
F18-08	0.40	86	1.8
F19-08	2.84	26	<LQ
F20-08	0.19	48.4	<LQ
F21-08	0.86	0.08	<LQ
F22-08	<LQ	0.29	<LQ
F23-08	<LQ	<LQ	na
F24-08	<LQ	<LQ	na
F25-08	<LQ	<LQ	na
F26-08	<LQ	<LQ	na
F27-08	<LQ	<LQ	na
F28-08	0.03	39	na
F29-08	1.02	2.5	na
F30-08	0.68	4.4	na
Eaux de surface et exfiltration décharge (PCB éch. non centrifugés)			
Sarine 1	1.63	0.35	na
Sarine 2	< 0.23 ¹	2	na
Exfiltration Sarine 2	34.64	na	na

Limite de quantification plus haute : 0,009 µg/l par congénère

Tableau 4 : Synthèse des principaux dépassements des limites OSites (PCB, NH4, chlorure de vinyle)
(rapport n° 11)

Les quantités de flux sortant de la décharge ont été estimées de manière grossière. Des données complémentaires devraient donc être acquises afin de déterminer les flux de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute (MES, COT, MEB...). Ce point est développé au chapitre 4.

3.5. ESSAI DE POMPAGE

Les essais de pompage n'appellent pas de remarques.

3.6. SURVEILLANCE

La surveillance des eaux souterraines au droit de la décharge prend en compte les points de prélèvement suivants (cf. rapport n°13) : F05-08, F07-08, F2, F25-08, F27-08, Pila2, Piézo bleu, F45-10, exfiltration. Les points de prélèvements sont présentés en figure 7.

Il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08 (cf. chapitre 4).

Les analyses prises en compte sont les suivantes (cf. rapport n° 13) :

- Programme de base paramètres physico-chimiques (pH, t°, conductivité mesurés in situ), PCB 7 congénères, ammonium, solvants chlorés, HC C5-C10, BTEX, HC C10-C40, MES, COD, chlorures et bromures ;
- Complément au programme de base : HAP, nitrites, 12 métaux (selon Osites) ;
- Programme réduit : paramètres physico-chimiques (pH, t°, conductivité mesurés in situ), PCB 7 congénères, ammonium, MES.

Il conviendrait d'étoffer ce programme avec les mesures suivantes :

- Programme de base : Eh et COT ;
- Complément au programme de base : accepteurs d'électrons (manganèse, fer ferreux, méthane, nitrates/nitrites, sulfates/sulfites).

Les analyses des accepteurs et des donneurs d'électrons permettront d'apprécier la biodégradation naturelle potentielle de la décharge. Il s'agit donc de vérifier les TEAP (« Terminal Electron Accepting Processes ») (Wiedemeier *et al.*, 1999).

La fréquence de suivi n'amène pas de commentaire.

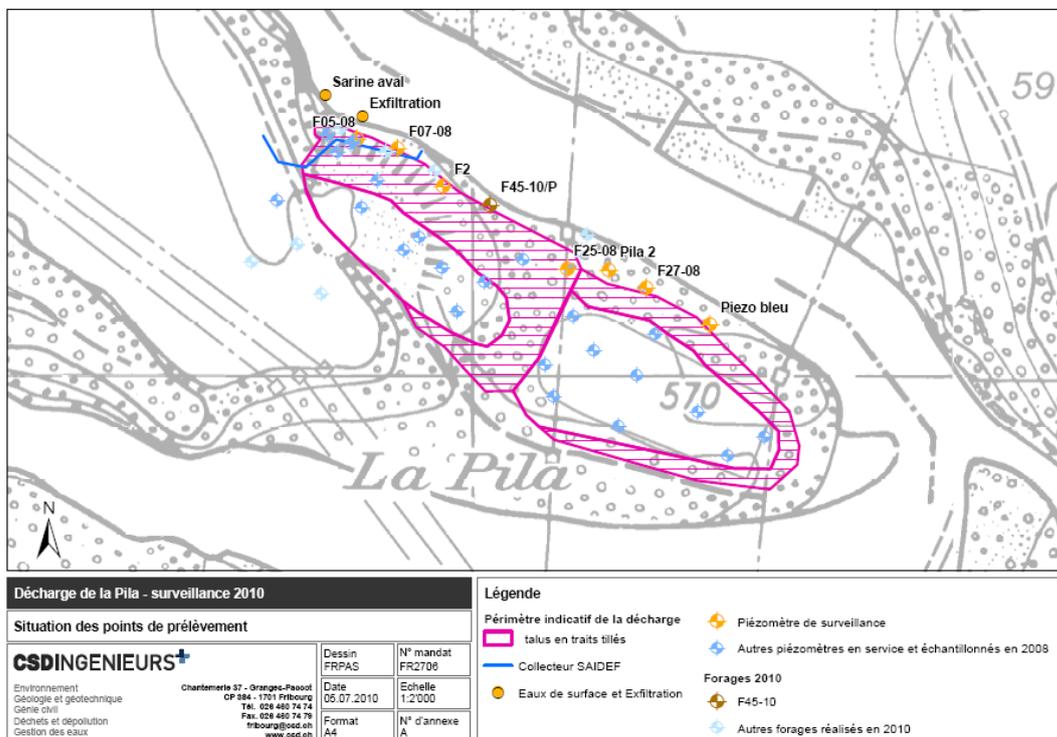


Figure 7: Situation des points de prélèvements pour le suivi de la nappe (rapport n° 13)

Les remarques relatives aux prélèvements sont formulées au chapitre 3.4.

3.7. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS

Les investigations sur la décharge et la nappe alluviale sont nombreuses et de qualité.

Néanmoins, afin de parfaire les données relatives au traitement et à l'impact de la décharge, il conviendrait de réaliser des mesures et actions complémentaires. Ces données sont nécessaires du fait du contexte hydrogéologique particulier, de la pollution (et de son étendue exceptionnelle) et des enjeux financiers.

Analyses des échantillons solides

Etant donné le contexte de la décharge, le Brgm estime que les analyses et le nombre d'échantillons de sols sont suffisants et qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des investigations complémentaires dans le but de caractériser le massif de déchets et des alluvions sous-jacents.

Les recommandations et remarques du Brgm sont les suivantes :

- Les futurs prélèvements de sols devraient être stockés dans des bocaux en verre ;

- Il serait souhaitable de réaliser des analyses granulométriques et des analyses sur les taux de matière organique lors des études de traitabilité de séparation des matériaux fortement chargés en PCB ;
- L'estimation de la somme totale de PCB est sous-estimée et ne tient pas compte des condensateurs purs, et des PCB contenus dans la molasse qui est vraisemblablement impactée. Il conviendrait de tenir compte des effets de relargage de la molasse afin de mieux appréhender le projet d'assainissement.

Relargage de la décharge

Le relargage de la décharge constitue un des points majeurs de la gestion de la pollution. Cette partie des études a fait l'objet de nombreuses données de qualité et d'interprétations détaillées. Pour autant, les axes d'amélioration suivants doivent être entrepris.

La quantification des phénomènes de ruissèlement et de leur impact sur les cours d'eau aurait été intéressante à réaliser. Notons que ces phénomènes de ruissèlement vont être en grande partie réglés par la mise en place des palplanches lors des mesures préliminaires à l'assainissement. Aussi, n'est-il plus indispensable de caractériser maintenant ces ruissèlements.

Les résultats des tests de lixiviation sont très hétérogènes et sont difficilement corrélables avec les concentrations de la phase solide. Ceci est d'autant plus vrai que les données sur la granulométrie et sur les teneurs en matière organique ne sont pas exploitées avec les données relatives aux teneurs en PCB dans la matrice solide et les lixiviats.

Les données issues des tests de lixiviation devraient être utilisées pour caler les données de « source déca » du modèle hydrodynamique et hydrodispersif. Celles issues des données piézométriques devraient être utilisées pour le flux constant de relargage.

Analyses des échantillons d'eaux souterraines et estimation des flux massiques d'eaux souterraines

Les données relatives à la piézométrie et à la qualité des eaux souterraines sont nombreuses et de qualité.

Les prélèvements ont été réalisés suivants les normes en vigueur mais la nature des PCB pousse à réaliser des prélèvements et analyses spécifiques (nettoyage à l'hexane) et de caler ces résultats par rapport aux résultats déjà acquis afin d'estimer les quantités de PCB présentes dans les eaux souterraines.

Pour autant, dans le but de quantifier au mieux la quantité des PCB sortant de la décharge, il est nécessaire de procéder à des analyses complémentaires :

- Suivi en continu des niveaux piézométriques de la décharge et mesure des vitesses d'écoulement ;
- Détermination des flux de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute via des analyses ad hoc (MES, COT, MEB, DRX...).

Qui plus est, il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08.

Essai de pompage

Les essais de pompage n'appellent pas de remarques.

Surveillance

Il conviendrait d'étoffer ce programme avec les mesures suivantes :

- Programme de base : Eh et COT ;
- Complément au programme de base : accepteurs d'électrons (manganèse, fer ferreux, méthane, nitrates/nitrites, sulfates/sulfites).

La fréquence de suivi n'amène pas de commentaire.

4. Modélisation hydrogéologique de la décharge et de ses alentours

4.1. INTRODUCTION

Dans le présent rapport, l'expertise du modèle hydrogéologique de 2008 est menée selon trois axes, couvrant l'hydrodynamique et le transport :

- Sur le plan conceptuel, la géologie de l'aquifère et la géométrie du modèle sont analysées, de même que les conditions aux limites affectées au modèle et les mécanismes de transport considérés ;
- Les données d'entrée du modèle sont ensuite étudiées, ainsi que la démarche employée pour le calage, les résultats de simulation, le bilan des flux (en eau et en polluants), les composantes infiltration-stockage-déstockage, et les échanges nappe-rivière ;
- La représentativité du modèle est appréciée sur l'adéquation de la démarche de modélisation, les valeurs affectées aux paramètres hydrodynamiques, la bonne restitution des données piézométriques, et les analyses de sensibilité conduites pour cerner la validité des résultats de modélisation.

4.2. LOGICIEL UTILISÉ

Le logiciel utilisé pour la modélisation hydrogéologique du site de La Pila est le logiciel FEFLOW v5.4, développé par DHI-WASY GmbH. Il s'agit d'un logiciel dédié à la modélisation des écoulements, du transport de solutés, et de la chaleur en milieu poreux, par une méthode de calcul en éléments finis.

Ce logiciel est parfaitement adapté au contexte et aux objectifs de l'étude.

4.3. MODÈLE CONCEPTUEL

4.3.1. Extension du modèle

La limite sud de la zone modélisée a été définie à partir des cartes piézométriques tracées en 2008, en croisant le toit du substratum molassique avec la surface piézométrique de hautes eaux. La nappe des alluvions est ainsi limitée au sud par le talus molassique. La molasse, constituée d'éléments gréseux très fins et consolidés, est considérée comme semi-perméable ; elle n'est pas prise en compte dans le modèle car elle est supposée constituer un substratum quasi imperméable à la base de la nappe alluviale. Cette approche est justifiée si la transmissivité de la molasse est inférieure d'un facteur 100 à la transmissivité des alluvions.

La limite avec la Sarine a fait l'objet d'une analyse de sensibilité portant sur la position des berges en hautes-eaux et en basses-eaux. Cette démarche a conduit à choisir une limite correspondant au trait de berge en hautes-eaux de la Sarine. Les échanges entre la nappe

alluviale et la Sarine, qui dépendent du gradient piézométrique entre la rivière et la nappe, s'en trouvent amplifiés en basses-eaux du fait d'une distance moindre entre nappe et rivière.

L'extension choisie pour la zone modélisée est pertinente et conforme à la réalité hydrogéologique de la nappe des alluvions.

4.3.2. Géométrie

La molasse du Burdigalien étant supposée quasi imperméable vis-à-vis de l'aquifère alluvial, le modèle hydrogéologique élaboré est monocouche, seule la formation des alluvions récentes de la Sarine étant modélisée. Ce choix est légitime, mais la description de la géométrie adoptée pour la formation modélisée est insuffisamment détaillée : le substratum de la nappe, correspondant au toit de la molasse, est décrit mais pas le toit de la nappe. On peut supposer qu'il correspond au toit des alluvions modélisées en 3D, évoqué au § 4.6 du rapport n°11, mais cette interprétation n'est pas certaine.

4.3.3. Maillage

Le maillage, réalisé à l'aide d'un mailleur externe à Feflow®, est constitué de 6359 éléments et 3623 nœuds. La densité de points augmente au voisinage des limites non étanches (limite nord-ouest des graviers de la Tuffière et limite nord-est du contact avec la Sarine). Aux endroits les moins denses du maillage, la distance entre deux nœuds voisins est inférieure ou égale à 5 m.

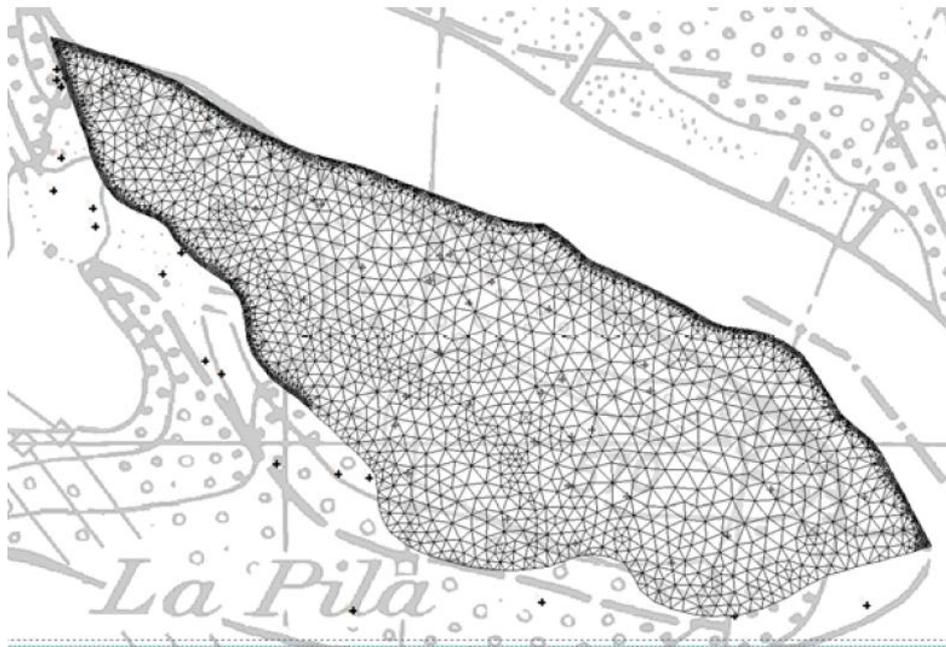


Figure 8: Maillage du modèle hydrogéologique (rapport n° 3)

Le maillage choisi est adapté à la problématique posée.

4.3.4. Conditions aux limites

Recharge

L'infiltration à la nappe a été calculée au préalable avec le modèle hydrologique FLO-2D. Ce modèle, qui fait appel à des méthodes type Green&Ampt ou à la méthode SCS développée par l'USGS, est adapté au calcul de l'infiltration.

Les données pluviométriques utilisées (pluie et ETP), collectées avec un pas de temps de 10 minutes, proviennent des deux stations Payerne et Plaffeien, situées respectivement à 15 km et 13 km du site d'étude. Des images radar ont également été utilisées mais leur exploitation n'est pas explicitée. Les stations pluviométriques prises pour références sont assez éloignées du site et leur altitude est sensiblement différente (490 et 1050 m respectivement, pour 590 m environ au droit du site). En l'absence de stations plus proches, la référence à ces stations est légitime mais elle induit inévitablement une incertitude sur la recharge pluviale directe appliquée au site.

L'analyse hydrométéorologique préliminaire conduit à considérer une infiltration moyenne de 20 mm pour la semaine de juin 2008 retenue pour le calage. Les conditions d'utilisation et les hypothèses adoptées pour l'obtention de cette valeur avec le modèle FLO-2D ne sont pas détaillées, mais la valeur de 20 mm est cohérente avec la moyenne mensuelle interannuelle de la pluviométrie brute, dont elle représente environ le quart

Il convient de souligner que l'approche utilisée pour le calcul des apports pluviaux à la nappe néglige totalement les temps de transfert entre la surface de la décharge et la surface libre de la nappe, 10 m à 20 m plus bas. La nature hétéroclite des déchets stockés dans la décharge donne cependant à penser que la porosité y est forte et que les eaux pluviales s'y infiltrent facilement et rapidement. Il conviendrait cependant de vérifier la réactivité de la nappe lors d'épisodes pluvieux intenses.

Flux imposé

Pour simuler l'apport d'eau par les graviers de la Tuffière, une limite à flux imposé a été définie entre l'extrémité nord-ouest du modèle et le piézomètre F14-08. Le flux entrant, variable en fonction des conditions piézométriques, est alors déterminé par le modèle pour les différents régimes hydrauliques rencontrés.

Compte-tenu du contexte géologique, ce type de limite est approprié d'un point de vue conceptuel. La valeur du flux imposé, ajustée par le modèle au cours de la phase de calage, doit cependant faire l'objet d'un contrôle *a posteriori* pour vérifier sa cohérence avec la capacité d'apport souterrain du bassin amont associé.

Relations nappe-rivière

Le logiciel FEFLOW permet de simuler les relations nappe-rivière en considérant la hauteur d'eau dans le cours d'eau et une perméabilité de colmatage du lit de la rivière. Cette approche a été utilisée pour simuler les échanges entre la nappe alluviale et la Sarine. Toute la limite

nord-est du modèle, en contact avec la Sarine, a été traitée comme une limite d'échange nappe-rivière.

La ligne d'eau de la Sarine a été déterminée à l'aide d'un modèle hydrologique 1D construit avec le logiciel HEC-RAS. Ce code de calcul est largement usité dans les milieux professionnels et parfaitement adapté à cette problématique. Le tronçon modélisé couvre 8 km de linéaire, la zone de La Pila étant située à 1 km en aval de la limite amont du modèle. Le modèle a été calé sur la période mai-juillet 2008 à l'aide de 5 sondes de pression réparties sur le cours d'eau, dont 2 situées juste en amont et en aval de la décharge. Les données utilisées et les résultats obtenus ne sont pas détaillés, pas plus que le nombre de profils en travers pris en compte pour la modélisation. Les étapes de calage ne sont pas décrites mais on peut raisonnablement penser que la ligne d'eau est correctement estimée le long de la décharge.

Le colmatage de la rivière a été estimé en analysant les corrélations entre les variations de hauteur d'eau dans la Sarine et les fluctuations piézométriques enregistrées dans 5 piézomètres de la nappe alluviales : F11-08, F14-08, F21-08, F27-08 et Pila2, les deux derniers ouvrages étant implantés en bordure de la Sarine. La méthode utilisée est celle de Béraud et Clouet d'Orval (BRGM, 1976) qui permet de déterminer la diffusivité de la nappe (rapport de la transmissivité à l'emmagasinement) entre le cours d'eau et le piézomètre. Les interprétations effectuées conduisent à envisager une perméabilité moyenne de colmatage du lit de la rivière de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4}$ m/s sur 1 m d'épaisseur, ce qui est très faible.

L'approche utilisée est pertinente et classiquement employée pour interpréter la propagation d'ondes de crue et de marée dans les nappes alluviales et côtières.

Les perméabilités de colmatage déduites de l'interprétation des fluctuations induites dans la nappe par celles de la rivière sont cohérentes avec les valeurs habituellement rencontrées dans des contextes équivalents. Les pompages d'essai réalisés sur le site ont conduit à estimer la perméabilité moyenne des alluvions autour de $1,4 \cdot 10^{-3}$ m/s. La perméabilité du lit de la rivière serait donc environ 2,5 fois plus faible que celle des alluvions, ce qui constitue un contraste quasi négligeable. La Sarine serait donc très faiblement colmatée au droit de la décharge, ce qui serait logique du fait que les échanges entre la rivière et la nappe s'inversent plusieurs fois par jour, alternant ainsi phases de colmatage et de décolmatage de la berge.

La mise en œuvre d'un modèle hydrologique pour déterminer la ligne d'eau de la rivière et l'approche utilisée pour apprécier le colmatage de la Sarine, méritent d'être signalées car elles sont souvent négligées au profit d'approximations plus ou moins étayées.

4.3.5. Paramètres hydrodynamiques de référence

Perméabilité et emmagasinement

Des pompages d'essai réalisés en septembre 2008 dans les piézomètres F05-08 et F25-08 ont conduit à des perméabilités de $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s et $1,2 \cdot 10^{-3}$ m/s. Les procédures et conditions de pompage, les mesures de terrain et les méthodes d'interprétation ne sont pas précisées,

mais ces valeurs de perméabilité sont parfaitement cohérentes avec ce qui est fréquemment rencontré dans les milieux alluvionnaires.

De nouveaux pompages d'essai ont été réalisés en mars 2009 dans les piézomètres F10-08, F27-08, F28-08 et F10. Les suivis piézométriques associés sont présentés dans le rapport n°11. Les méthodes d'interprétation utilisées (Theis, Cooper-Jacob, et remontée de Theis) pour les ouvrages de pompage et les piézomètres proches donnent une perméabilité moyenne de $1,41 \cdot 10^{-3}$ m/s. Les courbes de rabattement et remontée simulées ne sont pas présentées mais la démarche utilisée et les résultats obtenus sont pertinents. Une vérification simple à l'aide de la formule de Theis conforte cette appréciation.

Les emmagasineurs déduits des interprétations varient entre 4% et 0.4%, cette seconde valeur étant très faible pour un milieu alluvionnaire. Le Bureau d'Études souligne toutefois que cette faible valeur est affectée par des difficultés d'interprétation liées aux faibles rabattements mesurés dans le piézomètre utilisé pour l'interprétation, ce qui relativise sa représentativité.

L'application de la méthode de Béraud et Clouet d'Orval permet également d'estimer un emmagasineur dès lors qu'une hypothèse est faite sur la transmissivité de l'aquifère. Les valeurs proposées par le Bureau d'Études se situent entre 7% et 12%. Ces valeurs sont plus conformes aux valeurs usuellement rencontrées dans les milieux alluvionnaires. Une valeur uniforme de 12% a finalement été affectée à l'ensemble de la zone modélisée.

Anisotropie horizontale de perméabilité

Le calage du modèle a conduit à faire l'hypothèse d'une anisotropie horizontale de perméabilité, caractérisée par une perméabilité maximale selon une direction sud-est/nord-ouest et un angle de 120° par rapport au Nord (Figure 9).

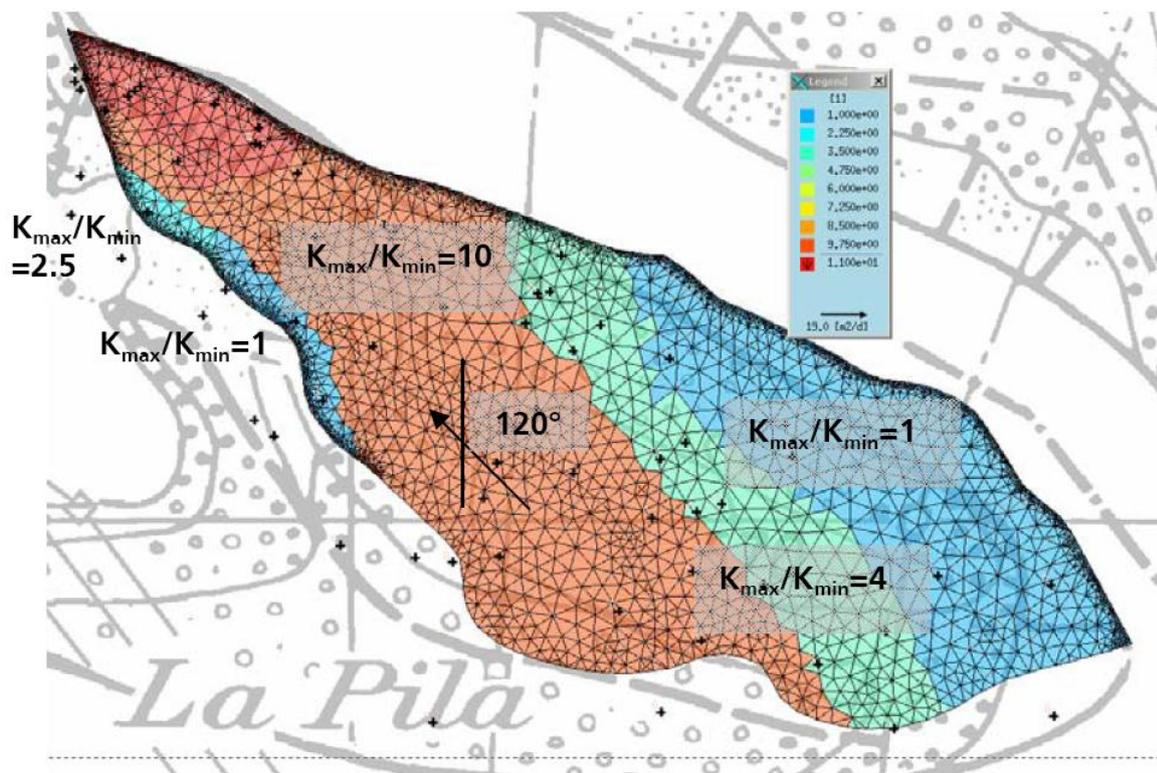


Figure 9: Anisotropie horizontale de perméabilité dans les alluvions (rapport n° 3)

D'un point de vue conceptuel, cette anisotropie est tout à fait plausible. En effet, compte-tenu de la morphologie du méandre, le mode de dépôt des alluvions en barres d'accrétion latérale peut conduire à une orientation des dépôts alluviaux selon la direction Nord 120°, induisant une perméabilité accrue dans cette direction du fait de séquences de dépôt alternativement grossières et fines. Les informations fournies dans le rapport sont toutefois insuffisantes pour permettre de connaître clairement les valeurs de perméabilité choisies pour K_{\max} et K_{\min} .

4.3.6. Conclusions

Le modèle conceptuel utilisé est pertinent et rend bien compte des spécificités de fonctionnement de la nappe des alluvions. Des hypothèses sensibles (recharge pluviale et relations nappe-rivière) ont fait l'objet d'analyses poussées pour étayer les valeurs choisies.

4.4. CALAGE EN RÉGIME HYDRAULIQUE TRANSITOIRE

4.4.1. Méthode de calage

Le calage du modèle a été effectué en régime transitoire de façon à bien restituer les évolutions temporelles des flux échangés avec la Sarine. Le calage a consisté à simuler le fonctionnement hydrodynamique de la nappe pendant la semaine du 2 au 8 juin 2008 de façon à tenir compte du régime de fonctionnement hebdomadaire de la centrale électrique de

Hauterive. Compte-tenu de la forte réactivité de la nappe (les piézomètres du site enregistrent des fluctuations journalières et montrent une cyclicité hebdomadaire), cette durée de calage est suffisante pour caler les paramètres hydrogéologiques du modèle en conditions courantes.

Le pas de temps utilisé pour les calculs n'est pas précisé, mais les courbes piézométriques simulées jointes en annexe du rapport n°3 conduisent à penser que le pas de temps serait d'un quart d'heure, ce qui est bien adapté à la dynamique de la nappe.

Le modèle calé sur une semaine du mois de juin 2008 a ensuite été validé sur la semaine du 22 au 28 décembre 2008.

D'un point de vue méthodologique, cette procédure de calage est conforme aux règles de l'art. L'étape préliminaire, toujours un peu théorique, de calage en régime permanent a été omise, ce qui est parfaitement légitime au regard des fluctuations piézométriques continues de la nappe des alluvions. Les charges retenues pour initialiser les simulations sont celles qui sont calculées à la fin des simulations en transitoire de la semaine de juin 2008, ce qui est parfaitement recevable.

4.4.2. Résultats du calage

Déroulement du calage et analyses de sensibilité

Le rapport n°3 ne donne aucune information sur le déroulement du calage, ce qui est regrettable car la phase de calage apporte en général des informations très riches sur le comportement hydrodynamique de la nappe, en relation avec le contexte hydrogéologique.

Il est dommage, par ailleurs, que des analyses de sensibilité n'aient pas été conduites sur les principaux paramètres hydrogéologiques et hydrauliques du modèle, en particulier sur le champ des perméabilités et les apports depuis le bassin versant amont.

Il serait notamment intéressant de savoir dans quelle mesure les perméabilités adoptées pour le modèle en fin de calage sont vraiment contraintes par les données piézométriques disponibles. Compte tenu de la très longue limite à potentiel imposé le long de la Sarine, conjuguée à l'absence de pompage marquant significativement la surface piézométrique, on peut en effet se demander si un calage tout aussi satisfaisant ne pourrait pas être obtenu avec des perméabilités significativement accrues ou réduites. Cette interrogation n'est pas anodine car elle affecterait directement les débits d'échange entre la nappe et la Sarine, et donc aussi les évaluations des masses de polluants émises depuis la nappe vers la rivière.

Quant aux apports du bassin versant amont, ils mériteraient également de faire l'objet d'une analyse de sensibilité car ils semblent contribuer significativement aux débits souterrains de la partie nord-ouest de la nappe, et donc aux sorties vers la Sarine, avec des concentrations particulièrement élevées en PCB. Dans la mesure où ces débits d'apport contribuent à chasser vers la Sarine les polluants dissous, ils jouent très probablement un rôle important dans la contamination de la Sarine par la décharge, et ce d'autant plus que selon les résultats de calage, ils représentent entre le sixième et le quart du débit global qui transite dans la nappe.

Piézométrie simulée

Le calage en transitoire a été mené avec l'objectif de bien restituer les chroniques piézométriques enregistrées sur 7 piézomètres, dont 6 sont situés en bordure de la Sarine et un en amont des écoulements. Les résultats présentés en annexe du rapport n°3 sont satisfaisants :

- Les cotes piézométriques absolues correspondent à celles qui sont observées ;
- Les fluctuations mesurées sont bien restituées, tant en phase qu'en amplitude.

Le comportement du piézomètre F3, le plus éloigné de la Sarine, est particulièrement intéressant parce qu'il reflète l'inertie hebdomadaire de la nappe, très bien rendue par le modèle (Figure 10).

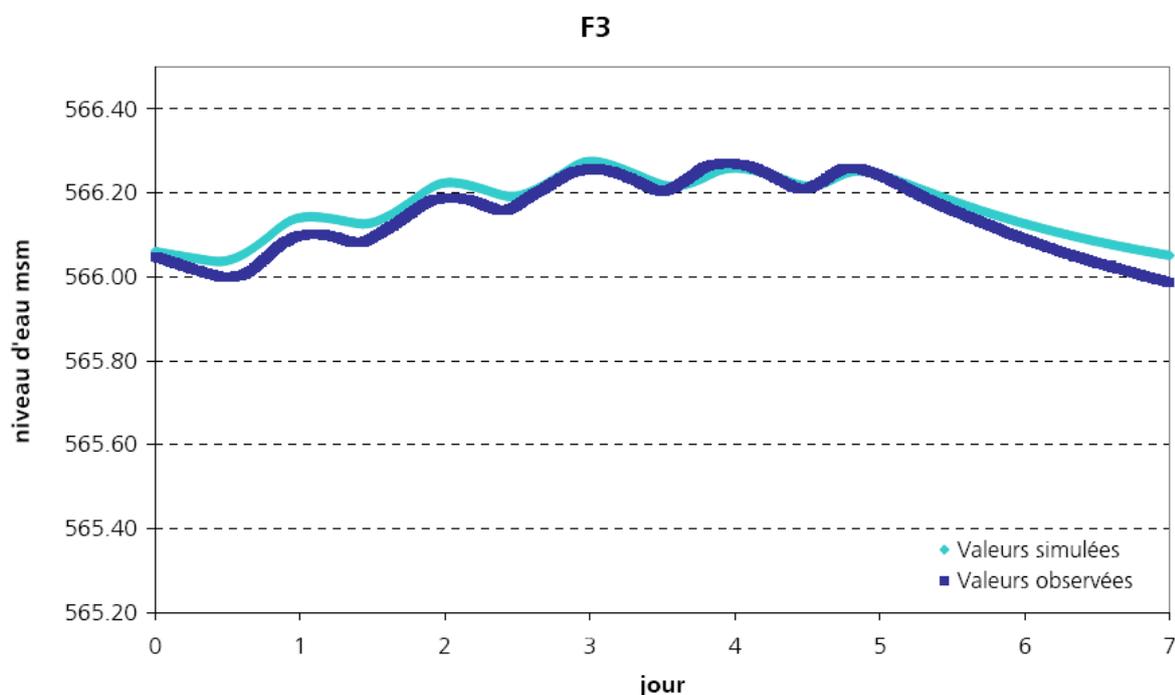


Figure 10: Comparaison des évolutions piézométriques observées et simulées pour le piézomètre F3 (rapport n° 3)

Le piézomètre F2 est l'ouvrage dont les fluctuations sont les moins bien restituées par le modèle, car trop amorties : les remontées piézométriques journalières liées à l'alimentation par la Sarine sont en effet plus lentes que celles qui sont observées mais l'amplitude des fluctuations est adéquate. Il est possible que l'inertie excessive simulée par le modèle soit imputable à la zone de perméabilité réduite affectée dans le modèle à ce secteur (Figure 11).

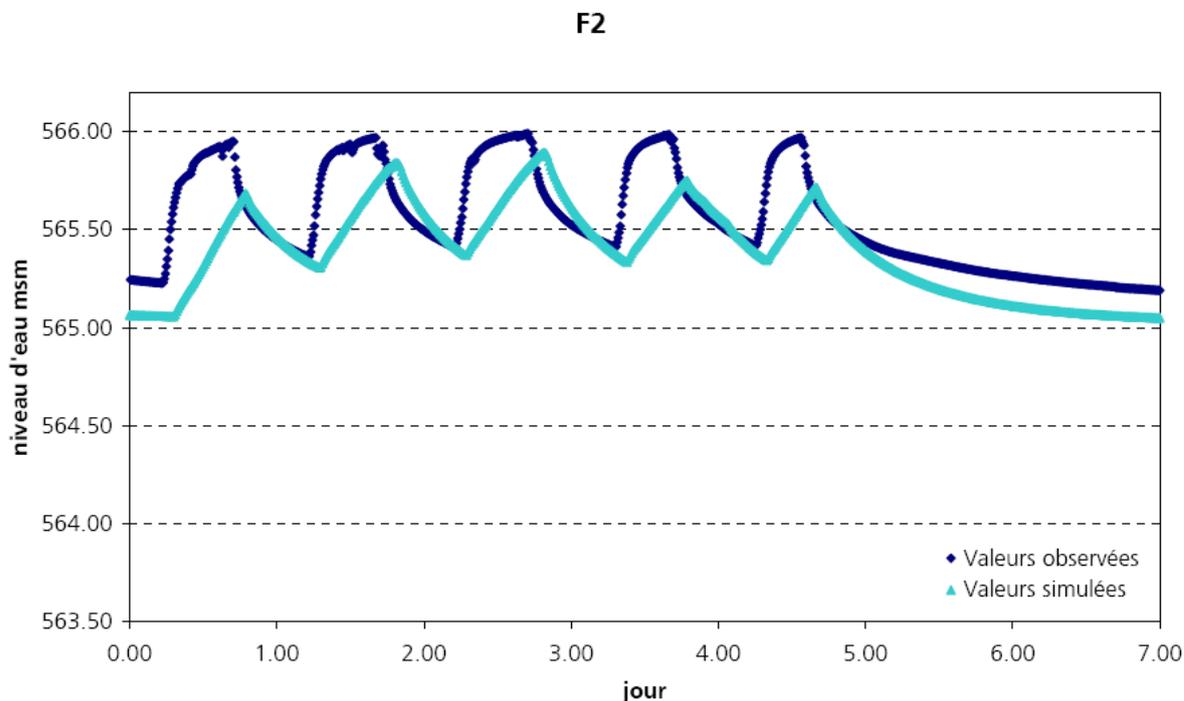


Figure 11: Comparaison des évolutions piézométriques observées et simulées pour le piézomètre F2 (rapport n° 3)

Deux cartes piézométriques simulées sont présentées dans le rapport n°3, une en situation de fin de période de turbinage, l'autre en situation de fin de week-end, après deux jours sans turbinage. Sur ces deux cartes, les sens d'écoulement, les zones d'alimentation et les exutoires sont cohérents avec les observations effectuées en 2006.

Au vu des chroniques et cartes piézométriques bien restituées, ainsi que des hypothèses et paramètres hydrogéologiques pertinents mis en œuvre pour parvenir à ces résultats, le calage peut être considéré comme satisfaisant sur cette période (qui n'est pas suffisante en termes de durée ; cf. recommandations ultérieures). De ce fait, il est légitime de considérer que les flux d'échange hydraulique simulés entre la Sarine et la nappe des alluvions sont bien appréhendés.

Cette analyse est confortée par la bonne restitution par le modèle des charges piézométriques mesurées du 22 au 28 décembre 2008 dans la nappe des alluvions.

Paramètres hydrodynamiques issus du calage

Les paramètres hydrodynamiques issus du calage sont présentés en Figure 12. La distribution des perméabilités dans les alluvions est globalement conforme aux valeurs déduites des pompages d'essai. Cependant, des valeurs 2 à 20 fois plus faibles que les valeurs « mesurées » ont été attribuées en aval de la nappe (nord-ouest), en particulier dans la zone

sensible. Le Bureau d'Études attribue ces faibles valeurs à des terrains localement plus fins et sableux, ce que confirment les coupes de sondage présentées dans le rapport n°11.

La perméabilité de colmatage attribuée à la Sarine est globalement plus faible que le colmatage estimé par la méthode de propagation en nappe des ondes de crue de la rivière. Sur la zone sensible, cette perméabilité est de $3 \cdot 10^{-6}$ m/s, signe d'une berge assez colmatée, limitant les échanges avec la nappe. Cet accroissement local du colmatage pourrait s'expliquer par le fait qu'il existe dans ce secteur une zone où la Sarine circule à contre-courant, ce qui induit de faibles vitesses d'écoulement, un dépôt accru des sédiments fins, et un colmatage renforcé du lit de la rivière.

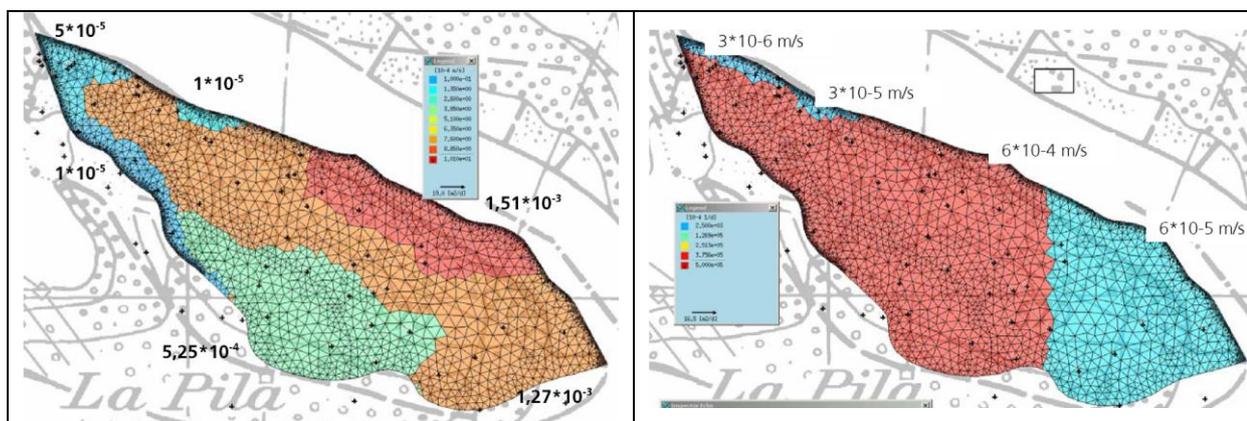


Figure 12 : Perméabilités des alluvions (gauche) et perméabilités de colmatage de la Sarine (droite) obtenues à l'issue du calage (m/s) (rapport n° 3)

Les ordres de grandeur des perméabilités affectées au modèle en fin de calage sont cohérents avec les valeurs rencontrées usuellement, aussi bien pour l'aquifère lui-même que pour le colmatage des berges.

Dans la zone critique du nord-ouest, exutoire principal de la nappe, les piézomètres F1 et F11-08 sont calés de manière satisfaisante, ce qui valide les paramètres hydrogéologiques attribués au modèle en fin de calage.

Ceci étant, le fait que les perméabilités affectées aux alluvions en fin de calage soient en plusieurs secteurs sensiblement plus faibles que celles qui ont été déduites des pompages d'essai pourrait amener à réviser l'hypothèse initiale d'imperméabilité du substratum molassique vis-à-vis des alluvions. Une analyse de sensibilité sur la perméabilité de la molasse permettrait sans doute d'apprécier l'impact de cette hypothèse sur les échanges simulés par le modèle entre la nappe et la Sarine.

4.5. CALCUL DES FLUX HYDRAULIQUES

Afin de fixer les ordres de grandeur, il faut rappeler que le débit de la Sarine à la centrale d'Hauterive (Figure 13) varie de $3 \text{ m}^3/\text{s}$ environ hors turbinage ($1,8 \text{ Mm}^3/\text{semaine}$) à plus de $80 \text{ m}^3/\text{s}$ en turbinage ($48 \text{ Mm}^3/\text{semaine}$). Les paragraphes suivants montrent que les débits

échangés entre la Sarine et la nappe des alluvions de la décharge de La Pila restent négligeables devant le débit de la Sarine.

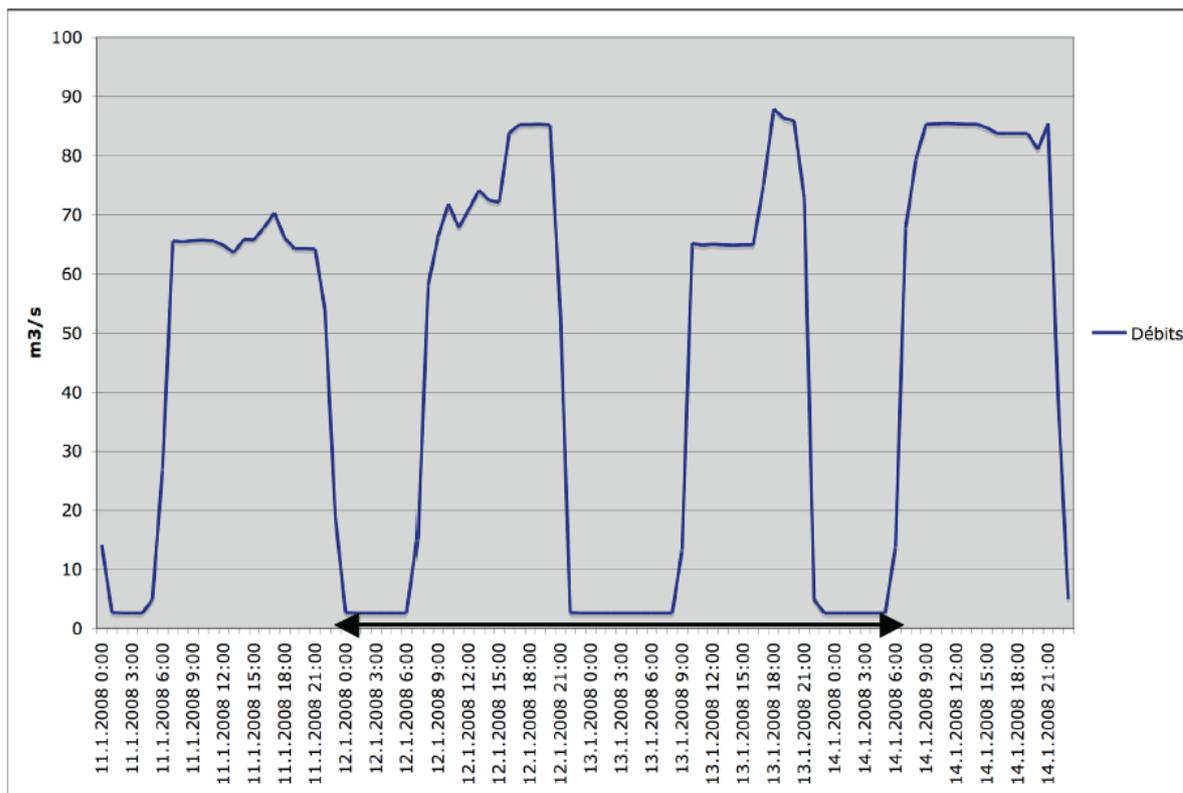


Figure 13: Débit turbiné par la centrale d'Hauterives (rapport n° 3)

4.5.1. Évaluation directe du flux amont

Le bilan hydraulique résultant du calage du modèle montre la part importante des apports d'eau depuis les graviers de la Tuffière : 1 240 m³/semaine pour la semaine du 2 au 8 juin 2008, et 150 m³/semaine pour la semaine du 22 au 28 décembre 2008, soit respectivement 24% et 18% des entrées du système. Le Bureau d'Études indique que l'étude du bassin hydrologique amont et les observations de terrain « tendent à montrer que l'ordre de grandeur des volumes est plausible ».

Le rapport n°11 propose des estimations approchées pour apprécier ces flux (§ 5.3.2.1) : en considérant un bassin amont d'une surface totale de 35 860 m² environ, une pluie annuelle moyenne de 1.13 m et un coefficient de ruissellement de 0.13, le flux amont résultant serait de l'ordre de 330 m³/semaine. Pour la semaine de juin 2008, où l'infiltration est évaluée à 20 mm sur la même surface, le flux amont résultant est de 720 m³/semaine environ. Le flux entrant simulé par le modèle pour la semaine de juin 2008 (1240 m³/semaine) apparaît donc élevé mais plausible.

Il apparaît néanmoins étonnant que le débit apporté par le bassin hydrologique amont soit 8 fois inférieur en décembre à sa valeur de juin, période à laquelle la végétation consomme une large part des apports pluviaux et réduit d'autant les débits souterrains dans les petits bassins à faible inertie.

4.5.2. Bilan des flux

Le modèle calé permet d'estimer la répartition des flux dans le temps et dans l'espace. Six tronçons ont été définis à cette fin le long de la Sarine (Figure 14).

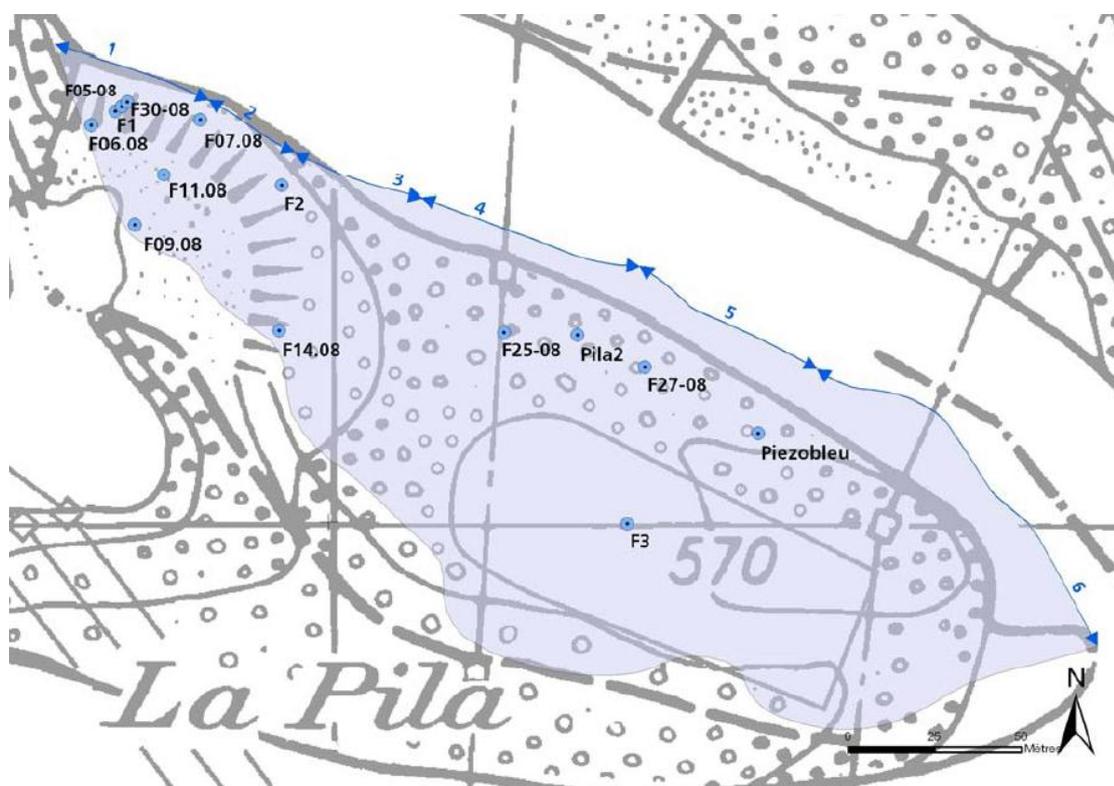


Figure 14 : Délimitation des tronçons d'échange nappe-rivière (rapport n° 3)

Les estimations données dans le rapport n°3 sont reproduites dans le Tableau 6 ci-dessous pour la semaine du 2 au 8 juin 2008. En raison du fonctionnement intermittent de la centrale d'Hauterive, des échanges hydrauliques quotidiens alternés ont lieu entre la nappe et la Sarine : en journée, la Sarine alimente la nappe, tandis que la nuit, hors turbinage, la nappe se vidange dans le cours d'eau. Le week-end, lorsque le turbinage est interrompu, la vidange se poursuit pendant deux jours et son ampleur est de ce fait sensiblement plus importante (Tableau 5).

Semaine du 2 juin 2008			
Flux entrant Sarine :	3380 m ³ /semaine	66%	
Flux amont :	1240 m ³ /semaine	24%	
Infiltration efficace :	490 m ³ /semaine	10%	
<hr/>			
Total flux entrant	5'110 m ³ /semaine	100%	
Flux sortant Sarine	5'110 m ³ /semaine	100%	
Semaine du 21 décembre 2008			
Flux entrant Sarine :	690 m ³ /semaine	82%	
Flux amont :	150 m ³ /semaine	18%	
Infiltration efficace :	0 m ³ /semaine	0%	
<hr/>			
Total flux entrant	840 m ³ /semaine	100%	
Flux sortant Sarine	2110 m ³ /semaine	251%	

Tableau 5 : Bilans hydrauliques simulés des semaines du 2 juin et du 21 décembre 2008 (rapport n° 3)

Si le Tableau 6 permet d'estimer la répartition spatiale et temporelle des échanges nappe-rivière, il ne reflète toutefois que l'état des échanges durant la semaine du 2 au 8 juin 2008, avec des conditions de précipitation, apports du bassin amont et hauteur d'eau dans la Sarine bien spécifiques. Il apparaît difficile de généraliser ces flux à une année hydrologique complète, avec des précipitations, un flux amont, et des niveaux dans la Sarine sensiblement variables au cours de l'année.

Il eût été intéressant d'éditer le même tableau pour la semaine de validation du 22 au 28 décembre 2008, avec des précipitations nulles, un flux amont estimé 9 fois plus faible, et la Sarine plus basse. La répartition spatiale et temporelle des échanges entre la nappe et la Sarine s'en trouverait probablement significativement modifiée.

	Flux sortant	Flux sortant	Flux sortant		Flux entrant "Sarine"	
	5j ouvrables	week-end	total			
	(m ³ /sem)	(m ³ /sem)	(m ³ /sem)	(m ³ /mètre /sem) ¹	(m ³ /sem)	% flux sortant
Segment n°1	360	290	650	14	2	0%
Segment n°2	180	140	320	11	30	9%
Segment n°3	500	320	820	21	350	43%
Segment n°4	1070	580	1650	24	1450	88%
Segment n°5	540	340	880	15	750	85%
Segment n°6	500	290	790	7	800	101%
Total	3150 / 62%	1960 / 38%	5110		3380	66%

Tableau 6 : Répartition simulée des échanges entre la nappe et la Sarine pour la semaine du 2 au 8 juin 2008 (rapport n° 3)

Le Bureau d'Études propose de comparer les composantes du Tableau 6 aux estimations réalisées lors de l'investigation de détail (rapport n°11), qui sont rappelées dans le Tableau 7 ci-dessous.

Flux	Entrées [m ³ /sem]	Sorties [m ³ /sem]
a) Apports depuis l'amont	330	-
b) Infiltration des précipitations	200	-
c) Apports molassiques	~0	~0
d) Infiltration de la Sarine	2'300	-
e) Exfiltration secteur aval		175
f) Exfiltration ensemble de la décharge	-	2'655
Total	2'830	2'830

Tableau 7 : Bilan hebdomadaire des flux de la nappe des alluvions (rapport n° 11)

Les ordres de grandeur des flux a), b) et e) du Tableau 7 sont issus d'une formule usuelle, faisant intervenir la pluie, l'ETP et un coefficient de ruissellement. Le terme d) est déterminé en faisant le produit du marnage de la Sarine (évalué à 1,2 m environ) par une porosité estimée à 8% et par la surface de la nappe. Ces estimations sont grossières mais cohérentes en ordre de grandeur avec les résultats de la simulation.

Il est cependant hasardeux d'extrapoler sur une année les bilans hydrauliques tirés du calage du modèle sur la semaine du 2 au 8 juin 2008. Le Bureau d'Études en fait bien la remarque mais la représentativité toute relative de cet exercice mériterait d'être davantage soulignée.

4.5.3. Amélioration de calage du modèle

L'ensemble de ces observations et la particularité du site, amènent à préconiser des investigations complémentaires afin de mieux caler le modèle.

Suivi en continu des niveaux d'eau

Il est nécessaire de réaliser un suivi en continu des niveaux d'eau dans la décharge et au niveau de la Sarine via des sondes de niveau à acquisition automatique.

Écoulements latéraux

Il n'existe pas à la connaissance du BRGM de dispositifs et de méthodologies d'usage commun pour mesurer et caractériser les vitesses réelles d'écoulement latérales in situ.

Une technologie a été développée en Allemagne par la société PHREALOG (<http://www.phrealog.de/>), en se basant sur des travaux de R&D et de nombreuses

publications sur le sujet (BERGMANN 1970, 1971; DROST & HOEHN 1989, KLOTZ 1971; LORCH 1976; MOSER & RAUERT 1980). La mesure de la vitesse latérale v_H in situ et l'approche directionnelle se basent sur la mesure de la vitesse de transfert de particules (turbidité) le long du diamètre des ouvrages : il s'agit d'une mesure par caméra optique.

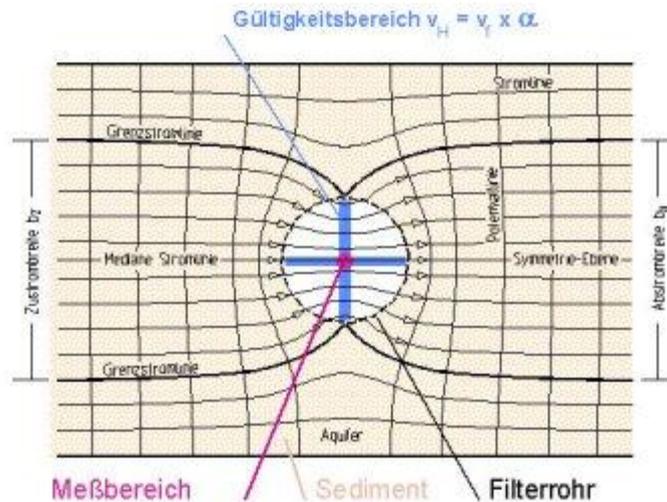


Figure 15 : Illustration de la mesure de la vitesse latérale v_H (PHREALOG, 2012)

La mesure de la vitesse ainsi que la représentativité de cette mesure peuvent être influencées et perturbées par les facteurs suivants :

- L'hétérogénéité dans le massif filtrant au niveau de l'espace annulaire du forage, à l'extrados du tube piézométrique ;
- La sonde de mesure elle-même ;
- Le colmatage, l'encrassement des fentes des crépines.

Des modélisations se basant sur des piézomètres de diamètre interne 4" DIN 4925 ont montré que la position des fentes des crépines est sans influence sur les directions et vitesses d'écoulement pour $v_H < 0,001\text{m/s}$.

Extension du modèle avec prise en compte des relations nappe-rivière

Etant donné la question initiale, il semble que l'extension du modèle ne soit pas suffisante pour prendre en compte les effets de dépôt de la rivière et les relations nappe-rivière. Il conviendrait dans un second temps, une fois les données relatives aux milieux aquatiques acquises, de mettre en place une modélisation allant jusqu'au lac de Schiffenen.

Notons néanmoins que ce type de modélisation est extrêmement complexe et ne peut être envisagé à ce stade de l'étude. Par ailleurs, ce type de modèle combinant les aspects hydrauliques, hydrogéologiques, sédimentologiques, de transport et d'accumulation dans la chaîne trophique sont encore peu développés et robustes. Cet aspect prédictif devrait

vraisemblablement nécessiter la combinaison de différentes approches de modélisation et analytiques.

4.6. MODÉLISATION EN TRANSPORT

4.6.1. Modélisation d'un traceur parfait

Sur la base du modèle calé, une simulation en transport a été réalisée avec un traceur supposé parfait, c'est-à-dire n'interagissant pas avec le milieu souterrain (ni adsorption/désorption, ni réactivité physico-chimique, ni dégradation). Cette simulation permet de représenter les phénomènes de migration hydrodispersive dans la nappe de façon à mieux appréhender l'effet des inversions périodiques d'écoulement entre la nappe et la rivière.

Les valeurs des paramètres hydrodispersifs (dispersivités cinématiques et diffusion moléculaire) adoptées pour la simulation sont conformes aux usages en la matière. Une analyse de sensibilité sur les dispersivités longitudinale et transversale aurait cependant été bienvenue pour apprécier leur impact sur la migration du traceur.

La mise en œuvre de la modélisation hydrodispersive a été effectuée dans les règles de l'art mais les résultats obtenus sont bien sûr dépendants des conditions aux limites choisies (recharge pluviale, flux amont, fil d'eau dans la Sarine), lesquelles correspondent à la semaine du 2 au 8 juin 2008. Les conclusions fournies par le modèle ne doivent donc être transposées à d'autres périodes de temps qu'avec discernement.

Deux simulations de transport additionnelles sont présentées dans le rapport n°3 : l'une enchaîne quatre semaines identiques à la semaine du 2 au 8 juin 2008, l'autre fait suivre les deux premières semaines d'une semaine analogue à celle du 22-28 décembre 2008. Les concentrations calculées pour le traceur parfait (Figure 16) augmentent progressivement de la 1^{ère} à la 4^{ème} semaine, sans montrer l'amorce d'une stabilisation. Il est clair que si la période de simulation était prolongée, les concentrations augmenteraient encore très significativement.

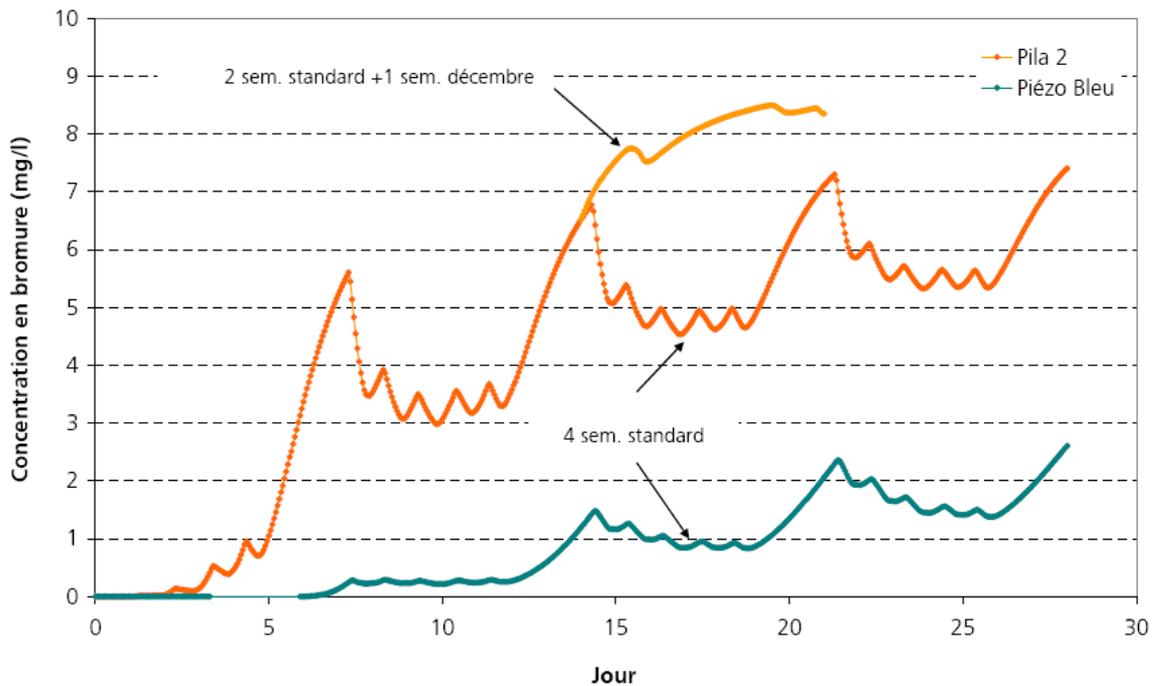


Figure 16 : Simulation de l'évolution de la concentration de bromure dans les eaux du piézomètre Pila 2 sur un mois (rapport n° 3)

4.6.2. Évaluation des rejets de PCB vers la Sarine

Préambule

Une évaluation des rejets de PCB de la nappe vers la rivière est proposée dans le rapport n°3, sur la base des flux hydrauliques simulés pour la semaine du 2 au 8 juin 2008 et des concentrations moyennes en PCB mesurées dans les différents piézomètres du site. Selon les tronçons, les concentrations et les flux sortants sont affectés de pondérations tenant compte du fonctionnement hydraulique de la nappe sur un rythme hebdomadaire.

Les rejets de PCB vers la Sarine, calculés avec cette approche, sont reproduits au Tableau 8 et leur distribution spatiale est illustrée à la Figure 17. La masse totale de PCB rejetée chaque semaine à la Sarine est évaluée à 2.23 g, ce qui conduit à une masse annuelle de 116 g/an.

		Teneur moyenne ² PCB totaux microg/L	g/sem. exportés	% flux total
Segment n°1	F05-08	2.56	1.66	74%
Segment n°2	F07-08	0.50	0.16	7%
Segment n°3	F2	0.36	0.29	13%
Segment n°4	Pila 2	0.11	0.07	3%
Segment n°5	F27-08	0.02	0.05	2%
Segment n°6	Piézo bleu	0	0	0%
Total :			2.23	

Tableau 8 : Estimation des quantités de PCB exportées par le modèle (rapport n° 3)

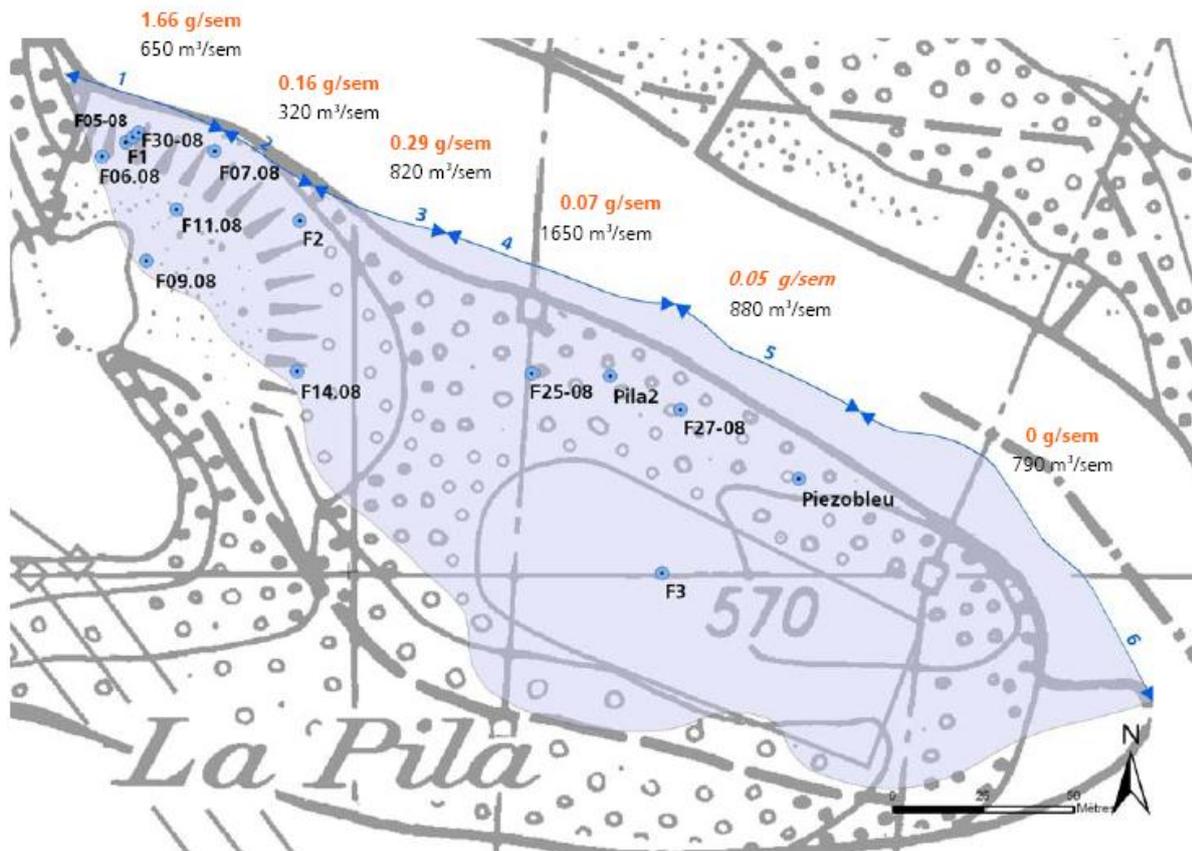


Figure 17 : Flux tirés du modèle numérique par secteur pour une semaine standard de turbinage et évaluation des quantités de PCB s'exfiltrant de la nappe (rapport n° 3)

L'examen des masses de PCB exportées de la nappe vers la Sarine suscite quelques observations :

- Alors que les plus forts échanges hydrauliques entre la nappe et la Sarine se font à travers le Segment 4 (1 650 m³/semaine, cf. Tableau 6), la masse de PCB exportée par ce segment est très faible, guère plus de 3% de la masse hebdomadaire totale rejetée vers la Sarine. Un examen attentif du Tableau 8 montre que la teneur moyenne en PCB retenue pour le Segment 4 est celle du piézomètre Pila 2, à la fois très excentré vis-à-vis du Segment 4 et de faible teneur en PCB. Si l'on en juge par la carte de concentration simulée après 4 semaines identiques à la semaine du 2 au 8 juin 2008 (cf. Figure 22 du rapport n°3), il apparaît que la concentration moyenne à prendre en compte pour le Segment 4 devrait être beaucoup plus proche de celle de F2 que de Pila 2, c'est-à-dire environ 3 fois plus élevée. Dans ces conditions, la masse de PCB rejetée par le Segment 4 serait plus proche de 0.21 g/sem. que de 0.07 g/sem ;
- Les quantités de PCB rejetées vers la Sarine à travers les segments 4 et 5 ont été calculées avec l'hypothèse que les flux n'étaient porteurs de PCB que pendant le week-end, lorsque la vidange de la nappe est plus marquée après deux jours de débit réduit dans la Sarine en l'absence de turbinage à la centrale d'Hauterive. Seuls 40% des volumes d'eau sortant de la nappe sont ainsi supposés chargés en PCB. Cette hypothèse paraît très optimiste dans la mesure où la nappe est supposée lessiver quotidiennement la base de la décharge. Dans cette phase d'estimation, il semblerait plus prudent de renoncer à cet abattement. Les masses de PCB rejetées à travers les segments 4 et 5 passeraient alors de 0.21 et 0.05 g/sem. à 0.52 et 0.12 g/sem ;
- En l'absence de piézomètre au droit du segment 6, l'hypothèse d'une concentration nulle en PCB pour la totalité du débit rejeté à la rivière à travers le Segment 6, apparaît exagérément optimiste. En tablant sur une concentration identique à celle prise pour le segment 5, la masse de PCB rejetée à la Sarine à travers le segment 6 serait de l'ordre de 0.10 g/sem ;
- L'ensemble de ces modifications porterait de 2.23 g à 2.85 g la quantité de PCB rejetée chaque semaine à la Sarine, soit 148 g/an (au lieu de 116 g/an). Comme indiqué en page 25 du rapport n°3, l'impact des modifications apportées au calcul des masses de PCB traversant les segments 4 à 6 reste donc assez faible. En revanche, du fait que l'essentiel du flux de PCB traverse les tronçons aval 1 à 3, il est clair que les concentrations en PCB attribuées à chacun de ces tronçons affectent considérablement le bilan des quantités de PCB rejetées à la Sarine. Par ailleurs, comme souligné à raison dans le rapport n°3, cette évaluation des rejets de PCB ne porte que sur le transport souterrain ; il n'intègre ni le transport particulaire associé à l'érosion de la décharge et des berges, ni l'exfiltration de lixiviat.

Prise en compte du transport particulaire des PCB

Les PCB présentent des Koc très importants. De ce fait, ils migrent dans les eaux souterraines essentiellement sous forme particulaire. Cet aspect a été abordé lors des études réalisées par CSD Ingénieurs Conseils S.A., notamment par le biais des analyses sur les eaux souterraines avec ou sans centrifugation. Pour autant, il convient de mieux caractériser le flux total de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute. Aussi, il convient de réaliser les investigations suivantes :

- Réalisation de prélèvements des eaux souterraines dans 6 piézomètres en vue de réaliser les opérations suivantes :
 - o Analyses sur l'ensemble des eaux sans centrifugation et filtration : COT, MES et PCB,
 - o Filtrations à différents seuils de coupe (1 mm, 500 µm, 10 µm, 2 µm, 0,45 µm, 0,2 µm) et analyses de éléments suivants :
 - masse de MES. (granulométrie des MES),
 - COT (lié à ma matière organique),
 - PCB,
 - MEB - Microscopie Electronique à balayage (afin de différentier sur les filtres les phases organiques et les phases minérales),
 - DRX - diffractométrie de rayons X (afin de déterminer les phases minérales).
- Réalisation de prélèvements en pied de talus de la décharge au point de jonction des eaux souterraines et des eaux de surface (3) en vue de réaliser les opérations suivantes :
 - o Analyses sur l'ensemble des eaux sans centrifugation et filtration : COT, MES et PCB,
 - o Filtrations à différents seuils de coupe (1 mm, 500 µm, 10 µm, 2 µm, 0,45 µm, 0,2 µm) et analyses des éléments suivants :
 - masse de MES. (granulométrie des MES),
 - COT (lié à ma matière organique),
 - PCB,
 - MEB - Microscopie Electronique à balayage (afin de différentier sur les filtres les phases organiques et les phases minérales),
 - DRX - diffractométrie de rayons X (afin de déterminer les phases minérales).

In fine, les données issues du relargage de la décharge pourraient être intégrées à des modèles hydriques incluant des dépôts de sédiments (cf. Annexe 2).

4.7. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS

La modélisation hydrogéologique de la décharge de La Pila, réalisée par CSD Ingénieurs Conseils SA, est pertinente et de qualité, et le rapport qui présente la démarche de travail et les résultats obtenus est clair, concis et bien argumenté. Sont ainsi bien exposées les différentes phases de la modélisation, couvrant l'élaboration d'un modèle hydrogéologique conceptuel, la construction du modèle numérique, son calage en régime transitoire, les résultats obtenus en termes de valeurs retenues pour les propriétés hydrogéologiques de l'aquifère alluvial, niveaux piézométriques, bilans hydrauliques et flux d'écoulement souterrain.

Le modèle est ensuite utilisé à bon escient pour simuler la migration hydrodispersive d'un traceur parfait, puis pour évaluer les flux de PCB émis depuis la nappe vers la Sarine.

Ceci étant, au regard des enjeux liés à la contamination de la Sarine par la décharge de La Pila, des compléments d'information et/ou de simulation sont recommandés pour mieux assurer la représentativité et la fiabilité du modèle :

- Analyse de sensibilité sur les perméabilités attribuées aux alluvions ;
- Analyse de sensibilité sur les apports par le bassin versant amont ;
- Analyse de sensibilité sur la perméabilité de la molasse gréseuse ;
- Analyse de sensibilité sur les conditions hydrauliques de la Sarine : Le modèle a été calé sur le fil d'eau relevé dans la Sarine pendant la semaine du 2 au 8 juin 2008, puis il a été validé sur la semaine du 22 au 28 décembre 2008. Il conviendrait d'enrichir le spectre des états hydrauliques de la Sarine par quelques états complémentaires déterminés à partir d'une analyse fréquentielle des niveaux observés dans la rivière au cours de plusieurs cycles hydrologiques. Une telle approche permettrait de mieux cerner l'éventail des contextes hydrauliques rencontrés, puis de simuler l'impact de quelques états caractéristiques sur la nappe des alluvions. Par ailleurs, pour mieux approcher les masses de polluant émis depuis la nappe vers la Sarine, il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08.

L'amélioration du calage du modèle pourrait se baser sur le suivi en continu des niveaux d'eaux (au droit de la décharge et de la Sarine) et la détermination des écoulements latéraux.

En ce qui concerne le transport, il conviendrait de mieux caractériser le flux total de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute en s'appuyant notamment sur des analyses des filtrations ad hoc, des analyses de COT, de MES, ainsi que des analyses spécifiques au MEB et à la DRX.

Enfin, étant donné la question initiale de l'expertise, il semble que l'extension du modèle ne soit pas suffisante pour prendre en compte les effets de dépôt de la rivière et les relations nappe-rivière. Il conviendrait dans un second temps, une fois les données relatives aux milieux aquatiques acquises, de mettre en place une modélisation allant jusqu'au lac de Schiffenen. Notons que ce type de modélisation est délicat.

5. Géostatistique appliquée aux matériaux de la décharge

5.1. INTRODUCTION

L'intégralité de ce chapitre porte sur l'expertise du rapport 2.

On dispose sur ce site de 51 sondages et fouilles pour une surface de 24 900 m², ce qui correspond à une maille moyenne de 22m par 22m. Des prélèvements sur la profondeur tous les 2 m ont été réalisés.

Le jeu de données conséquent peut justifier l'utilisation de la géostatistique.

Comme précisé, « L'analyse variographique consiste à calculer et à modéliser la corrélation spatiale des variables d'intérêt. La corrélation spatiale se fonde sur l'observation que deux mesures ont d'autant plus de chances d'être semblables qu'elles sont proches. Or dans le cas de décharges, peut-on considérer qu'il y a une continuité dans la mise en dépôts ? C'est rarement le cas, les matériaux mis en dépôts provenant de sources différentes au court du temps.

Des données secondaires aurait pu être exploitées, comme les bordereaux d'acceptation qui auraient pu montrer une évolution ou non du type de déchets entrants (ex période de refus des condensateurs concentrée sur certaines période et donc sur certaines profondeurs d'enfouissement), de même que l'historique du site et des conditions d'exploitation (mise en dépôt) afin d'argumenter autour de cette question. Ces données ne sont pas disponibles.

La méthodologie d'exploitation des données mise en œuvre est conforme à la pratique avec une analyse statistique et variographique en préalable à l'étude géostatistique.

5.2. PARAMETRES D'ENTREE

5.2.1. Analyse statistique

En préambule, notons que des matériaux très différents ont été regroupés sans qu'une explication soit donnée (« Litho = 1 en cas de remblais ou matériaux de décharge ou tufs »)

Par ailleurs, aucune corrélation n'est faite entre les concentrations en matière organique, la granulométrie et les teneurs en polluants.

En outre, il est précisé que « La limite de quantification a été attribuée aux teneurs indiquées comme inférieures à cette limite dans les bordereaux d'analyse ». Il serait intéressant de préciser comment les données proches de la limite de quantification haute ont été utilisées.

5.2.2. Modélisation géostatistique

Le maillage retenu pour la modélisation géostatistique « mailles de dimensions 2 m x 2 m x 2 m. » est pertinent par rapport à l'excavation éventuelle des matériaux à la pelle mécanique.

Il est dit que « Une grille fine 3D limitée par la surface topographique et la base de la décharge a été construite. » ; mais aussi que « Il a été décidé d'intégrer les données de PCB de l'ensemble des groupes de matériaux dans le modèle géostatistique pour conserver une population suffisamment importante de données dans un même ensemble ».

Au final, les couches d'alluvions et de molasse sont-elles comprises dans l'exercice.

5.3. PARAMETRES DE SORTIE

Il est dommage que parfois les résultats soient donnés sous forme brute sans être ni interprétés ni explicités.

5.3.1. Analyse variographique

Ainsi, pour les valeurs de portée, il est regrettable que ne soit pas plus discuté le fait que « la portée de corrélation dans le plan horizontal (40 m) est nettement plus grande que dans la direction verticale (6 m) ».

Le caractère éminemment variable et hétérogène des déchets pourrait expliquer la portée de corrélation horizontale. Par contre, la plus faible portée verticale peut être expliquée par la migration verticale des contaminants, que ce soit sous la forme de phase pure (huile de condensateur) ou sous forme dissoute (suite à des infiltrations). Des phénomènes diffusifs peuvent aussi contribuer à la portée verticale plus faible.

Par ailleurs, il est précisé que « Les données d'ammonium montrent une continuité spatiale de la contamination dans le plan horizontal mais peu de structure spatiale sur la verticale ». Il est possible que ce manque de continuité spatiale de l'ammonium en profondeur soit lié soit au dépôt soit à son accumulation dans certaines couches. L'ammonium est beaucoup moins stable que les autres polluants considérés et peut subir des transformations selon les conditions physico-chimiques (notamment les potentiels d'oxydoréduction), ce qui peut complexifier les teneurs observées aujourd'hui.

Par ailleurs, il est signalé que « Les teneurs en PCB ont été simulées par simulation séquentielle gaussienne avec un voisinage local (rayon de 70 m dans le plan horizontal et de 15 m dans la direction verticale) ». Le voisinage local retenu est important puisqu'il est égal à 2 fois la portée définie.

5.3.2. Modélisation géostatistique

Le post-traitement des simulations réalisées (estimation des volumes de matériaux par classe, des coûts d'élimination des matériaux par classe, classification des matériaux par maille et

erreurs de classification, calcul des probabilités de dépassement de la valeur-seuil 10 mg/kg ms) est pertinent par rapport aux besoins du site.

La forte incertitude associée à l'estimation des volumes des catégories 5 et 6 est sans doute lié à un effet pépité sur les quelques sondages présentant les plus fortes concentrations. « Les volumes des catégories 5 et 6 apparaissent estimés avec une plus grande incertitude (intervalle de confiance à 95 % plus large autour de la moyenne) que ceux des autres catégories. L'erreur relative sur la moyenne est en effet respectivement de 23 % et 54 % pour ces 2 catégories. ».

Le fait que « Les mailles dont le risque d'erreur de classification est le plus faible se trouvent dans les couches profondes de cotes 557,565 et 563 m » peut s'expliquer par le fait que ces couches profondes présentent une contamination non pas initiale, mais vraisemblablement héritée d'un transfert par migration depuis les couches sus-jacentes. Les valeurs sont plus homogènes d'un point à l'autre.

Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un volume pour chaque classe d'élimination associé à un coût de l'élimination de la totalité du volume modélisé. Cependant les incertitudes associées restent très fortes, notamment sur les mailles potentiellement les plus impactées.

Il est noté que « Les plus fortes teneurs en PCB sont principalement localisées dans les couches profondes des cotes 571 à 567 m et couvrent une vaste étendue. Trois spots d'extension plus limitée dans le plan horizontal mais étendus sur la verticale sont également présents dans les couches de cotes 581 à 573 m. ». Il serait intéressant d'interpréter ces résultats au vue des descriptions lithologiques et des teneurs en matière organique.

Il est noté que « Usuellement, un tri est recommandé dès que les probabilités d'erreurs de classification dépassent 0.50. Or l'application d'un tel critère aux cartes de la décharge de la Pila revient à sélectionner 80 % du volume total de la décharge et donc de préconiser un tri systématique des matériaux sur l'essentiel du domaine d'étude. ». Le Brgm est en accord avec ces conclusions et préconise un tri à l'avancement en cas de travaux d'excavation.

Il faut par ailleurs souligner que l'incertitude associée à l'estimation des volumes des catégories 5 et 6 constitue un enjeu majeur pour le coût des travaux.

L'étude géostatistique montre donc que la décharge de La Pila n'est pas totalement adaptée à l'utilisation d'une telle méthode notamment car le postulat de base de continuité dans l'espace des mesures n'est pas respecté (dépôt n'obéissant à aucune logique).

5.4. DIMINUTION DES INCERTITUDES

Parmi les solutions envisageables évoquées, la première « Accepter cette incertitude au stade investigation, mais adapter les conditions de tri (taille des mailles, programme analytique) selon la charge polluante et le niveau de risque d'erreur de classification pour en optimiser le coût. » semble la plus pertinente.

La seconde « Tenter de réduire l'incertitude sur la classification en complétant l'investigation par de nouveaux sondages et prélèvements de matériaux. » semble risquée. En effet, quelle densité de sondage serait considérée comme nécessaire pour avoir des niveaux d'incertitudes acceptables? Vu la faible portée horizontale attendue, le nombre de sondages nécessaires pourrait être élevé et la pertinence d'un tel travail par rapport à la mesure directe en cas d'excavation en respectant les consignes issues de la solution n°1 reste à argumenter.

Faute d'explicitation, la troisième voie envisagée « Tenter de réduire l'incertitude sur la base des données actuellement disponibles en testant d'autres voies non classiques de modélisation géostatistique » ne peut être jugée car aucun détail n'est donné. Pour autant, il est peu probable que ces nouvelles méthodes permettraient de mieux gérer des données sans continuité spatiale et sans prise en compte des données relatives à la lithologie et à la teneur en matière organique.

5.4.1. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en métaux

Il paraît pertinent d'utiliser les mesures sur site qui pourraient ainsi contribuer à réduire l'incertitude sur la classification des matériaux ; notamment car « On pourrait cependant s'attendre à améliorer la corrélation entre mesures de laboratoire et mesures FPXRF avec un protocole d'échantillonnage et de mesure sur site qui viserait à limiter l'effet de support (...) et les effets de matrice (...) ».

Les conseils relatifs à « limiter l'effet de support (ex. granulométrie, teneur en eau) » et à « augmenter la précision des mesures FPXRF (ex. durée de la mesure) » apparaissent pertinents : en effet, une préparation des échantillons permet généralement d'améliorer la courbe de calibration, cette dernière pouvant d'ailleurs être améliorée au fur et à mesure des éventuels travaux d'excavation.

Par contre, il paraît difficile de répondre à la préconisation suivante « taille des échantillons analysés sur site équivalente à celle des échantillons analysés au laboratoire ». Les analyseurs de terrain ont une fenêtre de mesure réduite (de l'ordre du cm^2) et une profondeur de pénétration de quelques mm à 1 cm selon les matrices, tandis que pour l'analyse de laboratoire, on prélève généralement de l'ordre de plusieurs centaines de gramme à 1 kg qui sont ensuite broyés, quartés, et homogénéisés avant analyse (sur une prise d'essai de 0,5 g).

La solution la plus adaptée consisterait plutôt à multiplier les mesures sur site sur un volume de sol équivalent, puis à les moyenniser, ce qui permettrait de se rapprocher des analyses de laboratoire.

5.4.2. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en PCB

Les incertitudes relatives aux teneurs en PCB pourraient être partiellement levées lors du tri à l'avancement. Il conviendrait de réaliser, tout comme pour les analyses des métaux/métalloïdes sur site (et comme précisé dans le rapport 7), des mesures sur site à l'aide de kits spécifiques (i.e. chlor-n-soil Dexsil avec une limite de détection de 50 ppm). Une

phase de calage des analyses sur site avec des analyses en laboratoire devrait être prévue (avec une prise en compte de la granulométrie et de la teneur en matière organique).

La solution idéal serait de combiner, les deux analyses (on site et ex situ en mode rapide).

5.4.3. Déclassement des sols en raison d'une contamination importante en ammonium

Il est noté que « Les données ... d'ammonium pourraient être intégrées dans la modélisation, ce qui permettrait d'affiner l'estimation des coûts d'élimination des matériaux. Les teneurs en PCB et en ammonium doivent dans ce cas être modélisées indépendamment, du fait de l'absence de corrélations linéaires de ces attributs entre eux et avec les autres. ». Le Brgm émet des doutes sur l'intérêt financier de cette option vu la faible portée verticale des données en ammonium, et le fait que 54% des points mesurés sont sous le seuil d'acceptabilité.

Il serait peut-être envisageable de réaliser sur site une procédure d'analyse rapide de l'ammonium, par lixiviation à l'eau puis analyse par kit colorimétrique (la plupart des sels d'ammonium simples sont très solubles dans l'eau).

5.5. CONCLUSION ET BILAN DES RECOMMANDATIONS

On dispose d'un jeu de données conséquent qui peut justifier l'utilisation de la géostatistique. La méthodologie d'exploitation des données mise en œuvre est conforme à la pratique avec une analyse statistique et variographique en préalable à l'étude géostatistique. L'étude géostatistique est, quant à elle, de bonne facture.

Notons que, dans le cas de la décharge de la Pila, on ne peut pas considérer qu'il y ait une continuité dans la mise en dépôts, ce qui remet en cause une interprétation uniquement basée sur la géostatistique.

Pour autant, la géostatistique a mis en évidence des zones potentiellement plus polluées sur lesquelles le terrassement devra être réalisé avec des mailles plus fines pour optimiser les travaux (cf. chapitre 7).

Les conclusions de l'étude qui préconisent, étant données les probabilités d'erreurs de classification, un tri à l'avancement en cas de travaux d'excavation, apparaissent pertinentes et adaptées.

Le Brgm souligne qu'aucune corrélation n'est faite entre les concentrations en matière organique, la granulométrie et les teneurs en polluants. Une interprétation géostatistique de ces données aurait permis de préparer l'assainissement de la décharge. Cette recommandation est prise en compte dans le chapitre 3.

6. Projet d'assainissement de la décharge

6.1. INTRODUCTION

CSD Ingénieurs a déposé un projet d'assainissement prévoyant l'excavation quasi complète des matériaux et leur traitement dans des installations off site. Ce projet d'assainissement est en phase d'évaluation par les autorités.

La présente expertise ne porte pas sur cette partie du projet d'assainissement. Celle-ci fera l'objet d'une expertise ultérieure.

La présente expertise porte sur les autres variantes d'assainissement potentiellement applicables et sur les mesures préliminaires à l'assainissement.

6.2. VARIANTES D'ASSAINISSEMENT DES MATERIAUX

6.2.1. Méthode et objectifs

Conformément à la législation en vigueur, l'assainissement doit être atteint par des mesures qui permettent (art. 16 OSites) :

- « *d'éliminer les substances dangereuses pour l'environnement (décontamination); ou*
- *d'empêcher et de surveiller durablement la dissémination des substances dangereuses dans l'environnement (confinement). »*

Par ailleurs, « *l'assainissement a pour but d'éliminer les atteintes, ou les dangers concrets d'apparition de telles atteintes, qui ont été à l'origine de l'assainissement (Art. 15 OSites) »*. Pour le site de la Pila, le SEn s'est prononcé sur le but de l'assainissement dans sa détermination du 3 mars 2010. Il est mentionné :

« En l'application de l'OSites, les principes suivants s'appliquent à la définition des buts et de l'urgence de l'assainissement de la décharge :

Buts de l'assainissement : Au vu des éléments précisés plus haut, nous sommes en mesure de confirmer à ce stade du projet que l'assainissement doit avoir pour but d'éliminer les atteintes qui sont à l'origine des besoins d'assainissement (art 15 OSites). Ainsi, les éventuelles émissions résiduelles de polluants par exfiltration au niveau des berges, par exfiltration par la nappe, par ruissellement ou par érosion ne devront pas présenter un danger concret de pollution des eaux. La concentration en PCB dans les eaux qui s'écoulent dans les eaux de surface devra par exemple être au moins inférieure à 10 fois la valeur de concentrations de l'OSites. Les modalités de contrôle de ces valeurs (technique de prélèvement, préparation des échantillons, paramètres analysés,...) doivent être affinées dans le cadre de la suite du projet afin d'avoir des résultats représentatifs par émission résiduelle.

Les buts seront réévalués lors de l'obtention des nouvelles données (p.ex. campagne de surveillance du site) et dans le cadre de l'établissement du projet d'assainissement.

Urgence de l'assainissement : comme mentionné dans notre détermination du 26 février 2009 et malgré le fait qu'une utilisation existante est entravée (pêche dans le secteur de la Pila), l'assainissement général du site ne revêt pas caractère d'immédiateté. Ceci s'explique par l'existence d'un réservoir secondaire (Sédiments de la Sarine) qui fait que même en coupant la source active de la Pila, les concentrations en PCB dans les poissons vont mettre plusieurs années à redescendre en dessous des valeurs à l'origine des restrictions de pêche. Toutefois au vu du type de polluant et du caractère sensible de la situation, toutes les mesures possibles en vue de limiter l'exportation de polluants dans la Sarine doivent être prises dans les meilleurs délais que ce soient les mesures préliminaires à l'assainissement ou l'assainissement général du site. »

6.2.2. Variantes d'assainissement considérées

Choix de la variante d'assainissement

Au vu des investigations, de l'étude géostatistique et de l'estimation du seuil d'assainissement proposé par CSD Ingénieurs (cf. 6.1.2), 37 % des déchets et 40% des alluvions dépasseraient les valeurs de l'Osites et nécessiteraient un traitement.

A partir de ces teneurs en PCB, deux options d'excavation sont retenues pour l'analyse de variantes, il s'agit :

- De l'excavation totale du site ;
- De l'excavation partielle du site.

Toutefois, la répartition des déchets les plus pollués par les PCB en profondeur et la présence en quantités importantes de matériaux dépassant les limites inerte, voire bioactives d'autres polluants dans le corps de la décharge, ont conduit le bureau d'études à privilégier à ce stade l'excavation totale du volume de déchets présents sur le site de la Pila.

Les différentes variantes d'assainissement hors site (off site) prises en compte, à partir d'une première étape d'excavation des matériaux sont les suivantes :

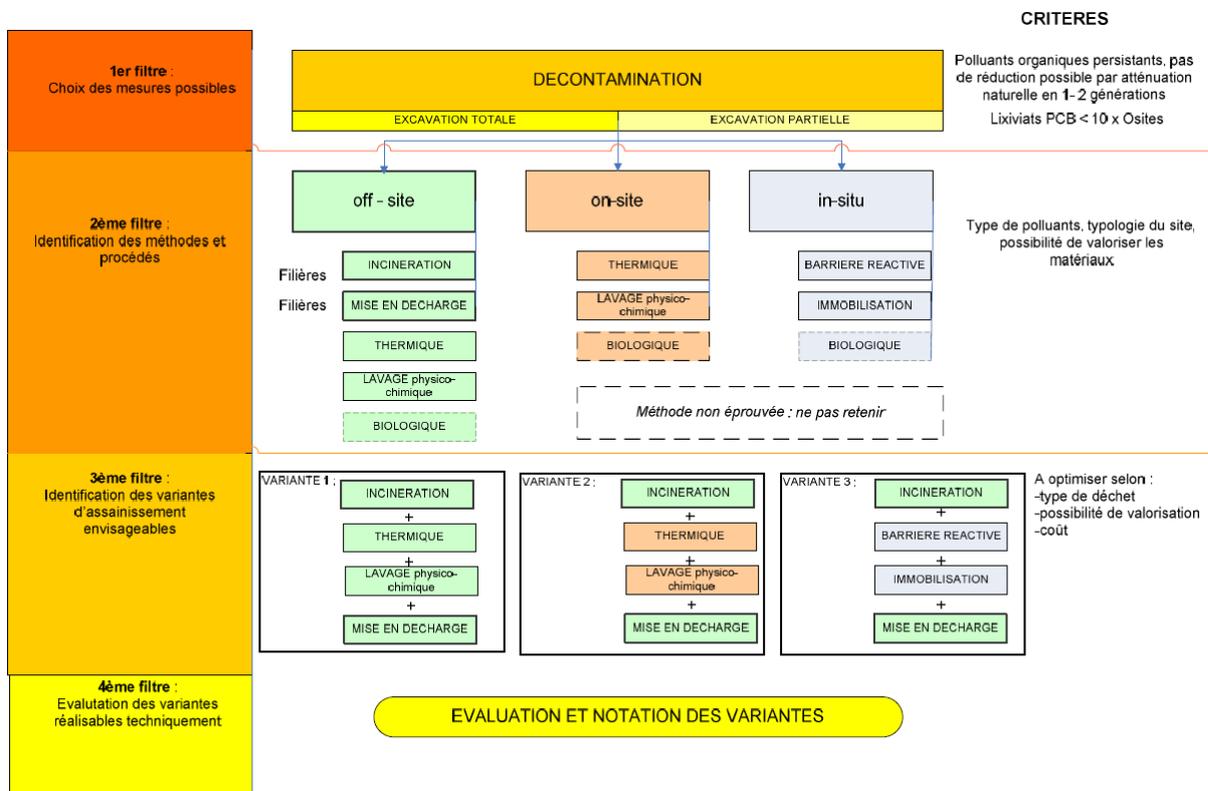


Figure 18 : Variantes d'assainissement - Démarche générale et identification des variantes réalisables (rapport n° 11)

Trois variantes sont prises en compte en première approche :

- Variante 1 : combinaison de techniques d'assainissement off site : traitement thermique, stockage en décharge contrôlée, lavage physico-chimique ;
- Variante 2 : combinaison de méthodes et procédés off-site (traitement thermique et stockage en décharge) et on-site (traitement thermique et/ou lavage physico-chimique) ;
- Variante 3 : la variante 3 est une combinaison de méthodes et procédés off-site (traitement thermique et stockage en décharge) et in-situ de type BPR (barrière réactive et/ou immobilisation des polluants).

Les trois variantes ont été comparées suivant un bilan coûts-avantage. La variante 1 a été retenue du fait de la maturité de la technique, du contrôle de l'efficacité, de la flexibilité, de l'acceptabilité, de l'impact sur l'environnement et des coûts.

Le choix de la technique d'assainissement conduit à la formulation d'un certain nombre de commentaires :

- L'excavation totale des déchets et partielle des alluvions permettra d'atteindre les objectifs d'assainissement. Pour autant, cette solution est radicale et onéreuse ;

- En ce qui concerne les centres d'élimination et étant donné les volumes en jeu, il conviendrait de bien vérifier (comme préconisé par CSD Ingénieurs) les conditions de faisabilité de l'opération et notamment :
 - o Les capacités nominales de traitement de chacun de ces centres, ainsi que les critères d'acceptation,
 - o Les conditions de transport,
 - o Les mesures d'hygiène et de sécurité.
- D'autres options de traitement, potentiellement applicables, devraient faire l'objet de tests de traitabilité/faisabilité avant de prendre une décision finale.

Proposition d'autres variantes d'assainissement

Dans notre cas d'étude, les traitements in situ par injection classique (i.e. techniques physiques extractives, techniques biologiques, techniques chimiques) doivent être écartés en première approche pour les raisons suivantes :

- L'anisotropie ou encore l'hétérogénéité des matériaux peuvent affecter les techniques de traitement in situ qui dépendent des écoulements de fluides. Des écoulements préférentiels peuvent se créer dans les zones les plus perméables, ce qui induit un traitement non homogène et partiel ;
- Les techniques chimiques (ISCR-In Situ Chemical Reduction ou ISCO-In Situ Chemical Oxydation) peuvent générer des sous-produits de dégradation mobiles, ou/et solubiliser des composés stabilisés (métaux et métalloïdes). Ceci apparaît difficilement concevable dans le contexte du site. La « récupération » de ces sous-produits ou des composés remobilisés ne pourrait pas être assurée de façon suffisamment rigoureuse et efficace.

Notons que certaines techniques de traitement in situ permettent de s'affranchir de ces problèmes d'anisotropie : la désorption thermique in situ (ISTD) haute enthalpie et les techniques chimiques appliquées par Deep Soil Mixing (malaxage in situ via des tarières à mouvement rotatif inversé). Ces techniques sont généralement appliquées sur des hot spots et le coût de traitement de l'intégralité de la décharge par ces techniques pourraient être hors de prix. De plus, les profondeurs habituelles de traitement par ces techniques sont plus faibles que l'épaisseur maximale des déchets (10-15 m).

Aussi, parmi les autres techniques d'assainissement permettant de réduire la masse de PCB dans les matériaux dans l'enceinte du site, il vaudrait mieux privilégier, en première approche, les techniques on site/ex situ que les techniques in situ.

Nécessité de réaliser des essais de traitabilité/faisabilité des variantes d'assainissement

La clé de voute de tous les procédés d'assainissement potentiels à mettre en œuvre (soit on site, soit ex situ) repose sur des tris sur site permettant d'optimiser autant que faire se peut les choix des techniques.

Des essais de faisabilité/traitabilité relatifs aux méthodes de tri sur site suivant les techniques de lanfill mining devraient être entrepris (tri basé sur la grosseur, la densité, l'adhérence permettant de séparer les matériaux minéraux et organiques).

Par ailleurs, des techniques de traitement des matériaux (on site/ex situ) comme le traitement biologique, la réduction ou oxydation (andain), la désorption thermique (thermotertre ou unité mobile), l'incinération pourraient faire l'objet d'essais de faisabilité/traitabilité.

Enfin, des essais de faisabilité/traitabilité relatifs à la Barrière Perméable Réactive (BPR) avec l'ajout de Fe⁰ ou de charbon actif pourraient aussi être entrepris.

L'objectif des essais de faisabilité/traitabilité sur les matériaux est notamment de connaître les rendements épuratoires de chacune des techniques de dépollution en termes de concentrations sur la matrice solide (mg/kg) mais aussi en termes de relargage (µg/l). Ces essais permettront donc :

- De confirmer/infirmier les possibilités de réemplois éventuels de certains matériaux sur site après traitement,
- De confirmer/infirmier les possibilités d'élimination de certains matériaux en centres d'élimination agréés.

6.3. MESURES PRELIMINAIRES A L'ASSAINISSEMENT

Dans l'attente du choix de la technique d'assainissement, il a été décidé de mettre en œuvre des mesures préliminaires à l'assainissement.

Ces mesures préliminaires visent à :

- Réduire les apports d'eau de l'amont ;
- Limiter les échanges avec la Sarine par des mesures de confinement ou d'isolation périphériques de la zone d'échange ;
- Pomper et traiter les eaux polluées se trouvant dans l'enceinte de confinement, de façon à en contrôler le niveau.

Les principes de ces mesures sont corrects et conduiront à limiter le flux de PCB sortant de la décharge. Pour autant, dans le détail, ces mesures soulèvent quelques remarques et commentaires.

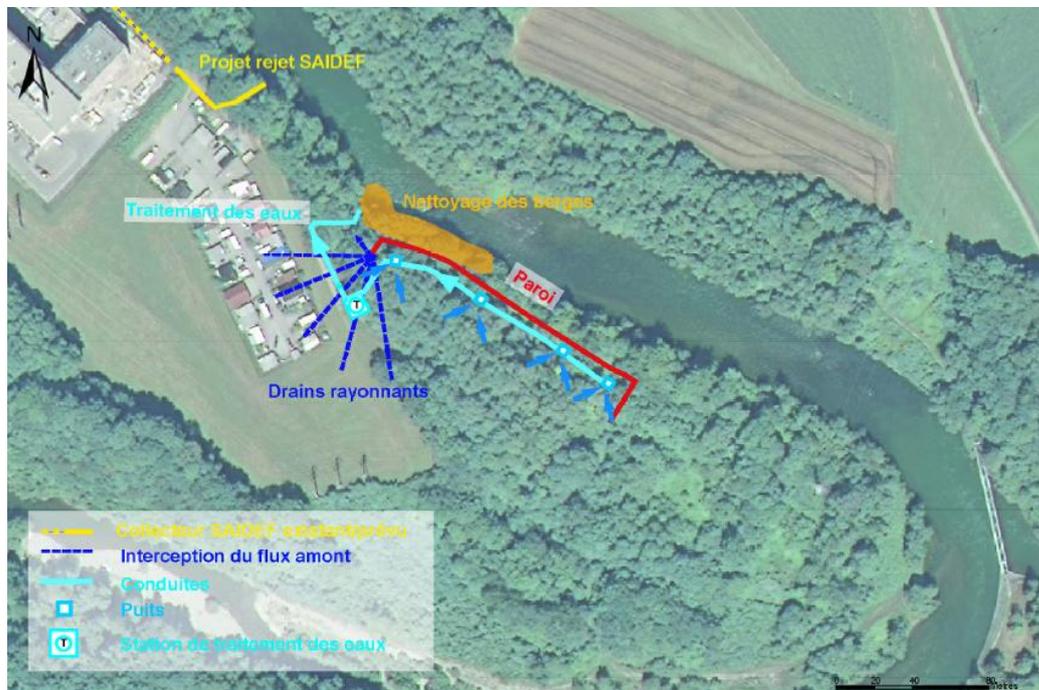


Figure 19 : Implantation des mesures préliminaires à l'assainissement (rapport n°12)

6.3.1. Réduction des apports d'eau du flux amont

Quatre solutions peuvent être utilisées pour intercepter les eaux souterraines s'écoulant des graviers de la Tuffière en amont de la décharge :

- Une tranchée drainante située dans la zone haute hors décharge ;
- Un système de puits de pompage verticaux situés dans la zone haute hors décharge ;
- Des puits à drains rayonnants implanté dans la zone haute hors décharge ;
- Un système de drains horizontaux avec départs/exutoires situés en contrebas dans la décharge.

Les arguments avancés pour sélectionner la quatrième solution (à savoir la foration de drains subhorizontaux destinés à drainer la nappe à l'interface graviers de la Tuffière/Molasse) est recevable et représente le meilleur compromis à un coup techniquement acceptable. Par ailleurs, ce système de drain passif et gravitaire génère peu d'entretien et ne nécessite pas de consommation énergétique.

La position de ces drains est présentée dans les figures suivantes.

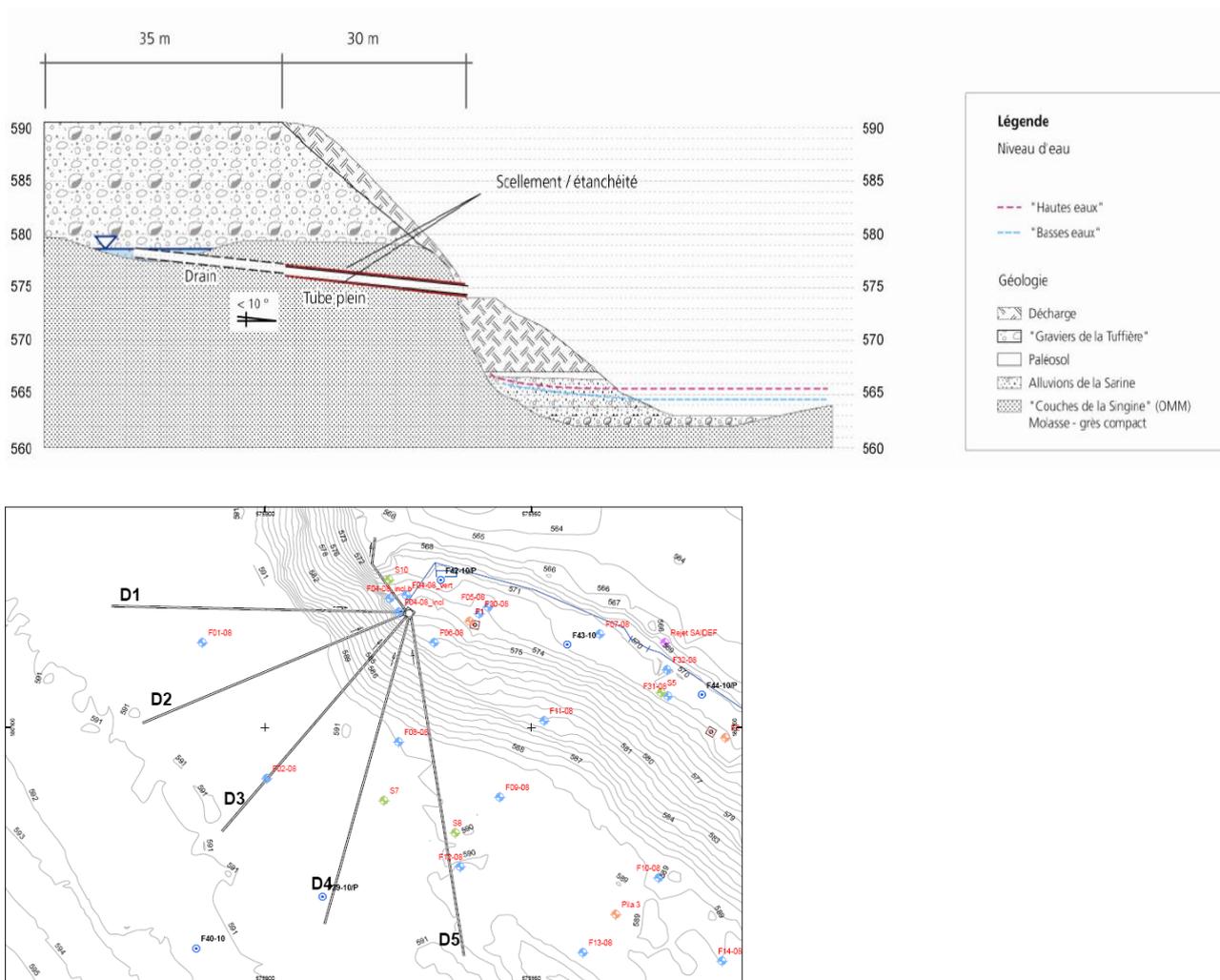


Figure 21 : Implantation des drains d'interception du flux amont (rapport n°18)

Il serait souhaitable de connaître :

- La diminution des apports hydriques modélisés ;
- Et les débits suivis en sortie de ces drains (mise en place d'un compteur).

Ces acquisitions permettraient d'affiner le modèle (notamment la charge hydraulique calée en amont).

6.3.2. Limitation des échanges avec la Sarine par des mesures de confinement ou d'isolation périphériques de la zone d'échange

Les échanges avec la Sarine seront limités par la mise en place de palplanches entre la décharge et les berges. Sa position est la suivante.

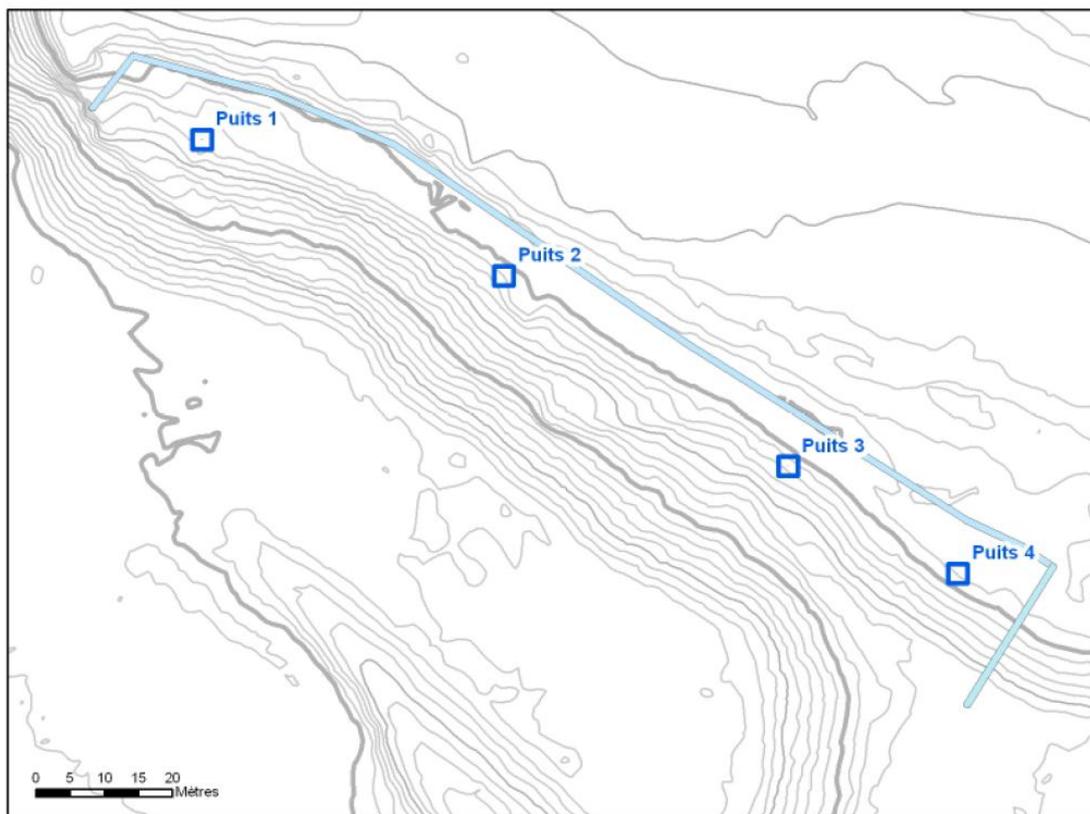
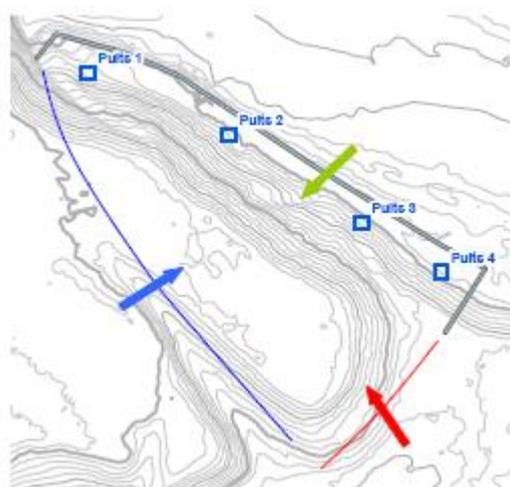


Figure 22 : Position des puits pour l'épuisement de la nappe (rapport n°12)

La mise en place sur 190 m de long correspond à la portion de la décharge qui présente l'essentiel des flux vers la Sarine. Les côtes supérieures des palplanches de 570,5 msm et 569,5 msm sont pertinentes, comme l'ancrage dans la molasse.

Le gain hydrique lié à la mise en place des palplanches attendu est présenté en figure 29.



Flux sortant		m ³ /sem	
Flux sortant par les puits		1027	100%
Flux entrant		m ³ /sem	
Flux traversant le rideau de palplanches (vert)		350	34%
Flux « contournant » le rideau (rouge)		232	23%
Flux depuis l'amont (bleu)		301	29%
Précipitations efficaces		144	14%
Total		1027	100%

Figure 23 : Flux entrant et sortant du confinement préliminaire (rapport n°12)

Les calculs des flux entrants et sortants du confinement préliminaire sont cohérents avec le modèle hydrodynamique. La fourniture du type de joint d'étanchéité permettrait aux experts de statuer sur l'étanchéité théorique des palplanches.

L'efficacité réelle du rideau de palplanches pourra être vérifiée grâce à la mise en place de piézomètres en amont et en aval des ouvrages avec un suivi continu des variations des niveaux d'eau (existence d'un gradient hydraulique important entre les piézomètres amont et aval). Des essais de traçage pourront être réalisés en complément.

6.3.3. Pompage et traitement des eaux polluées se trouvant dans l'enceinte de confinement, de façon à en contrôler le niveau

La position des puits de pompage ainsi que les débits associés sont cohérents avec la modélisation réalisée et avec le contexte hydrogéologique local. Les débits totaux estimés sont de l'ordre de 10 m³/h ce qui laisse d'après le modèle une marge de sécurité convenable.

Les zones d'appel attendues sont présentées en figure suivante.

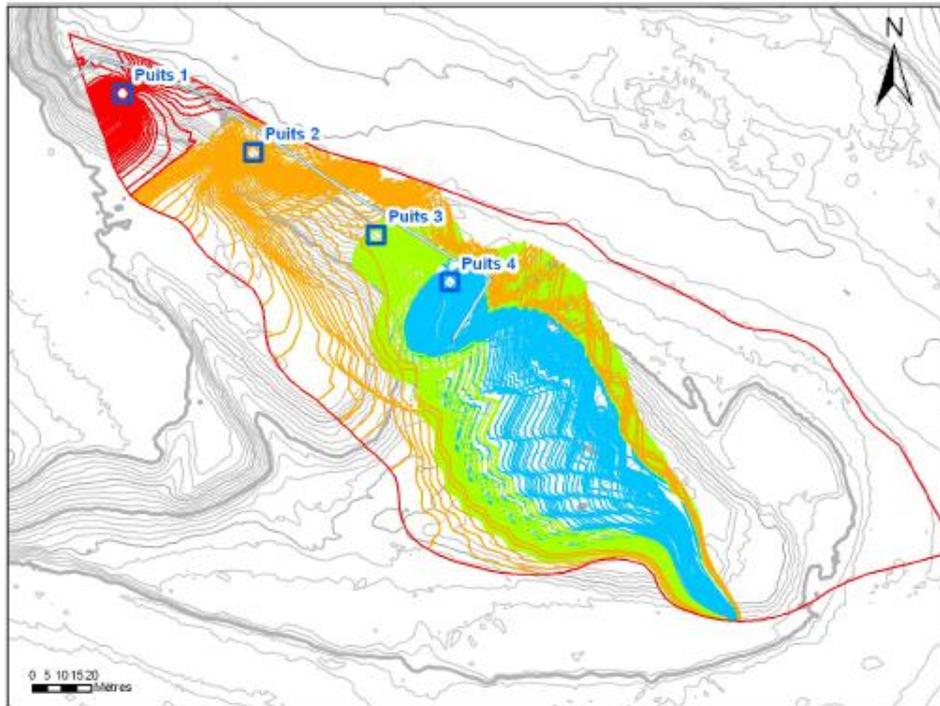


Figure 24 : Zone d'appel des différents puits – mesures préliminaires (rapport n°12)

Les équipements des puits ainsi que les pompes prises en compte sont adaptés.

Les équipements de l'installation permettant d'assurer les étapes de traitement de l'eau seront les suivants :

1. bassin de prétraitement (aération et floculation),
2. décanteur lamellaire,
3. bassin de stockage des boues,
4. bioréacteur à lit fixe (ou équivalent) pour le traitement de l'ammonium (nitrification),
5. filtre à sable avec système de rétrolavage,
6. 2 filtres à charbons actifs en série,
7. bassin d'eau traitée avant rejet gravitaire en direction de la Sarine.

Ces éléments semblent adaptés à la pollution en place. Pour autant, si des pollutions métalliques devaient sortir du site, il faudrait ajouter à titre préventif une unité de traitement supplémentaire (résine échangeuse d'ions ou décantation). Il faut noter que les concentrations

en Pb ne dépassent pas en moyenne les valeurs fixées ; néanmoins, on constate un dépassement ponctuel au niveau de certains piézomètres.

Les experts soulignent que le but du pompage est de maintenir un confinement hydraulique et donc de maintenir un gradient hydraulique dirigé vers la décharge. Pour autant, un pompage trop important serait peu efficace et engendrerait un coût de fonctionnement du traitement des eaux trop important. C'est pourquoi, il serait opportun de réaliser un asservissement des débits au toit de la nappe et au niveau de la Sarine.

7. Investigations du milieu aquatique (eaux superficielles, sédiments, biote)

7.1. INTRODUCTION

L'expertise générale, commandée au BRGM par le Service de l'Environnement (SEn), vise *in fine* à répondre à la question de la validité des propositions d'assainissement de la décharge et de leur extension optimale au vu des informations disponibles. Cette notion d'optimisation ne faisait pas partie du mandat des bureaux d'études, et implique donc que des investigations complémentaires puissent être suggérées à l'issue de cette première étape d'expertise. Les caractéristiques hydrologiques du site sont en effet telles que les PCB atteignent la rivière Sarine et en contaminent plusieurs compartiments (eau, sédiments, poissons ...). C'est pourquoi, le SEn a requis l'avis de l'IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture, ex-CEMAGREF) et du BRGM sur la question spécifique du compartiment aquatique.

L'étude s'est fixé les objectifs spécifiques suivants :

1. Evaluer la qualité générale des données concernant les sédiments et les poissons,
2. A partir de l'analyse effectuée par les bureaux d'études, compléter les interprétations sur le ou les processus de contrôle du transfert des contaminants au sein de la rivière et, particulièrement, le ou les processus de contamination des poissons de la Sarine,
3. Examiner de manière critique comment les bureaux d'études (CSD Ingénieurs et PRONAT) relient (quantitativement) l'extension de l'assainissement de la décharge et l'évolution de la contamination des poissons et des sédiments de la Sarine.
4. Suggérer le cas échéant des pistes pour améliorer (1) les investigations et (2) la relation entre l'assainissement et l'évolution de la contamination.

Les points 3 et 4, ainsi qu'une partie du point 2, ne faisaient pas explicitement partie du mandat des bureaux d'études. Effectivement, les analyses des sédiments avaient pour but de vérifier l'évolution de la contamination à des endroits donnés et n'avaient pas pour but de caractériser le transfert trophique et les effets de l'assainissement. Par ailleurs, le programme analytique des poissons avait été établi dans le but de vérifier la conformité au droit alimentaire. Mais, ces points doivent être examinés dans la mesure où ils sont induits par l'objectif de l'expertise demandée au BRGM et à IRSTEA par le Service de l'Environnement. Notons aussi qu'il n'existe pas en Suisse de méthodologie de prélèvements de sédiments et d'analyses pour les sédiments.

Même si la question se pose aux autorités suisses, cette expertise ne concerne donc pas les éventuelles sources de contamination des affluents de la Sarine (Gérine, Glâne), et ne porte que sur les effets de l'assainissement de la décharge de la Pila sur le milieu récepteur à l'aval.

Les documents examinés dans cette partie du travail sont les suivants :

Eau, sédiments et gammars

- **Document 1** : PRONAT conseil SA (2010) – La Sarine : surveillance de la qualité des sédiments - Rapport final – Version originale mai 2001– Mise à jour novembre 2010. 26 pages. . = **document 1**
- **Document 2** : PRONAT conseil SA (2010) - Pollution de la Sarine par les PCB (secteur Posieux – Bösingén) – Inclus embouchures de la Gérine et de la Glâne – Analyses d'eau et de sédiment – Mandat ES1 de décembre 2007 – Rapport final – Version originale avril 2008 – Mise à jour novembre 2010. 39 pages. . = **document 4**
- **Document 3** : PRONAT conseil SA (2010) – Etude du lac de Schiffenen et du lac de Pérolles - Pollution de la Sarine par les PCB - Mandat ES2 étape 2 – Rapport final – Version originale décembre 2009 – Mise à jour novembre 2010. 49 pages. = **document 5**
- **Document 4** : PRONAT conseil SA (2011) - Pollution de la Sarine par les PCB – Etude complémentaire en aval de la Pila et synthèse des résultats 2001 -2010 – Rapport final – Février 2011. 37 pages. = **document 8**

Poissons

- **Document 5** : PCB – Sarine – synthèse poissons : tableau de résultats compilés par l'OFEV en juin 2011, format pdf. = **document 9**
- **Document 6** : fichier au format tableur contenant les données PCB (concentrations individuelles de 12 congénères « dioxin-like » et somme de ces congénères) pour 2007-2008.
- **Document 7** : Ensemble de 4 fichiers (format pdf) présentant les données de congénères PCB, poids et taille pour les années 2008, 2009, 2010 et 2011.

Projet d'assainissement

- **Document 8** : CSD Ingénieurs (2010) Décharge de la Pila – Projet d'assainissement selon l'Osites – (rapport FR2706.900), 267 pages.

7.2. ANALYSE DES DONNEES SUR LA CONTAMINATION DU MILIEU RECEPTEUR

7.2.1. Eaux

Prélèvement

Les eaux ont, soit été prélevées de manière ponctuelle dans des flacons en verre immergés dans la rivière (document 1 et 3), soit à l'aide de préleveurs automatisés (document 2), soit

encore à l'aide de préleveurs immergés « type go-flo » (marque d'un fabricant) à la paroi interne recouverte de Téflon® (ou PTFE) (document 3).

Avec les préleveurs automatiques, des aliquots (60 ml) ont été prélevés de manière automatique selon un intervalle de temps constant : échantillons moyens 55 heures sur la Sarine et 24 heures sur les affluents. Cette différence n'est pas expliquée ou justifiée. La nature des récipients du préleveur n'est pas précisée et il apparaît sur les illustrations (Annexe F du document 2 dont un exemple est présenté Figure 25) que le tuyau est en matière plastique ce qui n'est pas recommandé pour le prélèvement et le stockage des eaux devant faire l'objet d'analyses de substances organiques à l'état de trace (y compris PTFE, accepté pour les joints d'étanchéité - voir à ce sujet norme NF EN ISO 5667-3 et référence Li et al., 2002). La longueur du tuyau entre la crépine de prélèvement et le préleveur peut être estimée à au moins 3 m d'après les illustrations, ce qui pose la question de l'adsorption des molécules hydrophobes sur les parois et le nettoyage de ces dernières entre deux prélèvements (Li et al., 2002 ; Wolska et al., 2005).



Figure 25: illustration du prélèvement automatisé (document 2).

Pour rappel, les problèmes les plus fréquemment posés par les échantillonneurs et les récipients pour échantillons sont :

- L'adsorption des substances chimiques par les parois,
- La pollution avant l'échantillonnage, en raison d'un nettoyage inadéquat,
- La pollution de l'échantillon par le matériau dont est constitué l'échantillonneur ou le récipient pour échantillons.

Wolska et al. (2005) montrent que même sur des flacons en verre (matière recommandée pour les prélèvements d'eaux contaminées par des PCB), les PCB les plus chlorés s'adsorbent très significativement sur les parois. Plus de 60% de la quantité initiale du congénère 209, par exemple, est quasi-immédiatement sorbée après contact de la solution

avec les parois du flacon (Figure 26). Le temps de stockage modifie assez peu cette proportion.

Le problème de la contamination potentielle des échantillons par le matériel de prélèvement est mentionné en fin de rapport (document 2) (paragraphe 3.3 p. 18) mais aucune précision n'est donnée concernant les précautions prises pour anticiper ce problème. En définitive, cela jette un doute sur la validité des résultats des teneurs en traces des échantillons. On peut toutefois estimer que le phénomène d'adsorption des molécules organiques sur le matériel de prélèvement est plutôt à l'origine d'une sous-estimation des teneurs dans les eaux. Dans ces conditions, les conclusions sur l'impact du site de la Pila sur la qualité de la rivière restent valables (Document 2, 2.2 p. 10).

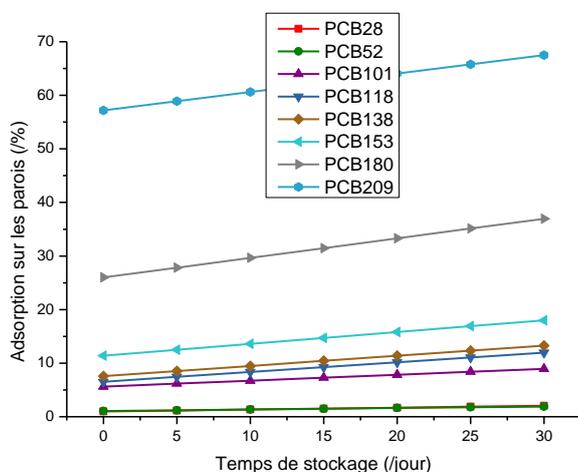


Figure 26: Adsorption des PCBi sur les parois d'un flacon en verre en fonction de la durée du stockage (d'après Wolska et al. (2005)).

Ces conclusions sont de plus confirmées par l'exploitation des dispositifs d'échantillonneurs passifs à base de PDMS¹ (document 4). Ces derniers constituent probablement l'approche la plus pertinente pour caractériser les teneurs en PCB dissous de la rivière. Les analyses ont été faites par EMPA et ne sont pas détaillées dans le rapport. Les teneurs sont exprimées en ng.kg^{-1} et les concentrations équivalentes dans l'eau ne sont pas données. Dans ces conditions, **l'outil fournit des données qualitatives** qui permettent des comparaisons entre les 3 prélèvements en postulant que les facteurs influençant l'accumulation sont les mêmes aux 3 endroits (température, débit, MES....). **Pour devenir quantitatif, i.e. adapté à un suivi mensuel comme souhaité en conclusion du document 4, les facteurs influençant l'accumulation devront également être suivis.**

¹ Poly-diméthyl-siloxane

Analyses

Les analyses ont généralement porté de manière plus ou moins systématique, sur les PCB indicateurs (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), les PCB de type dioxine (PCB-DL), les polychlorodibenzodioxines et furanes, les HAP, certains métaux (dont Hg et composés), le taux de matières en suspension (MES), certains anions et le carbone organique dissous. La température, le pH et la conductivité ont été mesurés *in situ*.

Lorsque les **MES** ont été analysées (documents 2 et 3), à l'exception de 2 prélèvements, les valeurs obtenues sont en dessous des seuils de détection des méthodes utilisées par les laboratoires d'analyse. Ces derniers sont élevés : de 5 à 10 mg/L. Les méthodes de mesure ne sont pas précisées. *A priori* (mais sans certitude car non mentionné de manière explicite), les MES ont été quantifiées dans les échantillons prélevés manuellement (document 2). Ce paramètre ayant une incidence majeure sur les teneurs en PCB dans la fraction aqueuse, la filtration d'un plus grand volume d'eau et la quantification de la masse des particules déposées sur le filtre pourrait s'avérer être une méthode de détermination plus pertinente. Les lignes directrices pour l'échantillonnage des MES sont décrites dans la norme ISO 5667-partie 17.

7.2.2. Sédiments

Prélèvement

La **méthode d'échantillonnage du sédiment superficiel est décrite de manière succincte** (pelle ou louche). La profondeur de sédiment superficiel effectivement explorée n'est pas mentionnée sauf dans le document 3 où des carottes de 40 cm de profondeurs ont été prélevées par un plongeur (2 par site - carottier à main de Ø 10 cm). Il n'est pas précisé si le sédiment est ensuite tamisé et ou homogénéisé, et si oui à quelle maille. Cette précision est pourtant importante, notamment pour comparer aux seuils de qualité qui sont généralement rapportés à la fraction < 2 mm. Il n'y a que dans le document 4 que sont donnés quelques détails concernant les coupures granulométriques qui diffèrent selon les méthodes. La présentation des résultats (notamment page 11 du document 4) et la conclusion font ressortir des différences importantes de concentration des PCB, selon qu'il s'agit de la « méthode PRONAT » (non détaillée, du moins en ce qui concerne le tamisage) ou de la méthode préconisée par la Confédération et EMPA, consistant à tamiser les sédiments à 63 µm. La méthode PRONAT paraît particulièrement arbitraire. On peut noter par exemple (document 1 - chap. 2.2, p. 8) que certains échantillons sont jugés « non représentatifs car trop grossiers » alors qu'aucune information n'est disponible pour juger de la représentativité des échantillons sur l'ensemble de la zone caractérisée. En l'absence d'une référence à une échelle de valeur reconnue (triangle des textures), des dénominations subjectives comme « vase » ou non définies, comme « sédiment sableux » (chap. 2.2, p. 8), sont utilisées. S'il est vrai que de nombreuses études considèrent que la fraction « fine » porte généralement la contamination ce qui justifie sa séparation avant analyse, la fraction « grossière » joue un rôle significatif dans la dynamique des polluants notamment par protection contre l'érosion des particules fines et structuration des sédiments (influence sur la porosité et donc les possibles échanges eau/sédiment). Dans la même idée, il est mentionné au paragraphe 3.3.2., p. 17 (document 1) : « au niveau des PCB, la concentration représentant le mieux l'état de la Petite Sarine, est

le site 1dS, car il possède une concentration en i-PCB inférieur (...) aux concentrations retrouvées à la hauteur et en aval de l'ancienne décharge de la Pila. ». Dans la mesure où seulement 2 échantillons ont été analysés sur la petite Sarine, avec des teneurs très proches (annexe F1), il est prématuré de conclure à la plus grande représentativité d'un échantillon par rapport à un autre.

Plusieurs tentatives de comparaison des teneurs entre les différentes campagnes de caractérisation sont proposées (ex . document 1 p. 17 entre 1994 et 2000, P. 18 entre avril 2000 et décembre 2000). Les écarts constatés sont expliqués du fait d'un « turbinage » différent qui renouvellerait le sédiment en décembre et du fait de conditions de prélèvement différentes. Ces dernières ne sont pas détaillées et il paraît difficilement concevable/anormale qu'elles puissent avoir un impact sur les valeurs. L'explication du « turbinage » pose la question du taux de sédimentation et de l'âge du sédiment effectivement prélevé. De nouveau, aucune information n'est donnée pour juger de la dynamique sédimentaire de la zone caractérisée. En fait, l'hétérogénéité des sédiments est mésestimée. A moins d'être caractérisée par des méthodes fines, celle-ci rend caduque toute tentative d'interprétation de l'évolution temporelle des teneurs dans le sédiment. A titre d'exemple, Alary (2001) reporte une variation d'un facteur 10 des teneurs en cadmium des sédiments d'un tronçon de rivière du Nord de la France en l'espace de 100 m sans qu'une source de contaminants intermédiaire n'ait été identifiée.

Trois carottes ont été réalisées en 2009 (document 3) pour une datation à l'aide des isotopes de Be et Cs (carottier à gravité manœuvré depuis un bateau, Ø 6 cm). Le faible diamètre des carottes utilisées pour datation + analyse des PCB a induit la faible résolution de ces dernières (blocs de 4-5 à 20 cm selon les carottes, contre 1-3 à 6 cm pour la datation).

D'une manière générale, **le plan et la stratégie d'échantillonnage** ne sont pas clairement décrits dans les rapports. Il est fait mention, dans les études, de choix des lieux de prélèvement réalisés en accord avec le SEn. Ces derniers sont faits sur la base de positions amont-aval par rapport à une source potentielle et d'une fraction fine « suffisante ». Il n'y a pas de systématique obéissant à un maillage, qui peut être élaboré au jugement, mais qui doit permettre une meilleure vue d'ensemble de la qualité des sédiments. De même, l'absence de répliques ne permet pas de juger de la **représentativité des prélèvements** pour chaque site caractérisé.

Analyses

Les analyses ont porté sur les PCB indicateurs (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), les PCB de type dioxine (PCB-DL), les HAP, les métaux et le carbone organique total. La granulométrie n'a été déterminée qu'à partir de l'étude de 2009 (document 3). En 2001 (document 1), une série de 8 sites sur la Sarine a fait l'objet de déterminations écotoxicologiques à l'aide d'un essai utilisant des nématodes (laboratoire Boden & Sediment Bewertung, München).

Les analyses de PCB ont généralement été réalisées par le laboratoire Wessling ; les rapports ne donnent que peu d'indications méthodologiques et ne précisent pas les incertitudes analytiques, ni d'une manière générale les précautions prises pour garantir la fiabilité des résultats. Les limites de quantification (LQ) sont données en annexe. De fait (document 2), il

ne s'agit pas de limites de quantification, mais de limites fixes par paramètre et par matrice. Ces valeurs limites paraissent, dans l'ensemble, acceptables pour les PCB dans les sédiments ($0.001 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$, soit $1 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ ou 1 ng.g^{-1}) et relativement élevées pour le carbone organique dissous (COD) ; la valeur est plus satisfaisante pour le carbone organique particulaire (COT). Pour la dernière étude en date de février 2011, les LQ pour les PCBi dans le sédiment figurent en annexe B, elles sont plus basses que dans les études antérieures, à savoir $200 \text{ ng.kg}^{-1} \text{ MS}$ (ou 0.2 ng.g^{-1}) sauf le congénère 180 ($400 \text{ ng.kg}^{-1} \text{ MS}$).

Les carottes de 40 cm ont été prélevées en doublon pour chaque site : l'une étant dédiée à la détermination de la granulométrie, et l'autre aux contaminants et COT. Il est mentionné que les analyses ont porté « sur l'ensemble de la carotte » sans que soit précisée la méthode d'homogénéisation. Ces doublons bien que prélevés proches l'un de l'autre, posent la question de l'exploitation de données issues d'échantillons distincts : il est préférable de **réaliser des analyses des solides sur des parties aliquotes après homogénéisation** afin de réduire au maximum la dispersion des valeurs due à la variabilité naturelle des sédiments.

On notera que les carottes utilisées pour la datation n'ont pas fait l'objet de détermination du COT ni de la granulométrie. D'une manière générale, le potentiel redox n'a pas fait l'objet de mesure. Ces paramètres sont pourtant particulièrement utiles pour juger en première approche du statut chimique des échantillons, comme nous le préciserons dans la suite de l'étude.

7.2.3. Gammares et poissons

Prélèvement

Le benthos capturé par filet (document 3 et 4) (sans précision sur la maille) a été trié sur site, et seul le genre Gammarus conservé pour analyses. Celles-ci ont été réalisées par le laboratoire cantonal de Berne. Dans ce cas aussi, **les précisions méthodologiques et considérations sur la qualité du processus sont manquantes**.

Les échantillons de la faune piscicole analysés sont soit des individus, soit des échantillons composites. Pour ces derniers, il n'est pas précisé comment ont été composés les lots, par exemple si les individus sélectionnés étaient de taille homogène. Les échantillons composites ont été abandonnés pour les séries les plus récentes.

Analyses

Les indications méthodologiques sont lacunaires, les LQ ne sont pas indiquées.

Le fichier au format tableur contenant les données PCB (document 6 - concentrations individuelles de 12 congénères « dioxin-like » et somme de ces congénères) pour 2007-2008, comporte :

- 66 analyses en 2007, 4 en 2008 ;
- 9 espèces, effectifs réduits (1 ou 2 échantillons) sauf la truite ;
- pas de données poids / taille associées ni de teneurs en lipides ;

- les congénères sont présentés individuellement ; s'agit-il cependant de teneurs relatives au poids frais ? On peut également penser que les valeurs indiquées ne sont pas les résultats originaux (bruts) mais ont été transformés par application des I-TEF.

Le document 7 est constitué d'un ensemble de 4 fichiers (format pdf) présentant les données de congénères PCB, poids et taille pour les années 2008, 2009, 2010 et 2011.

- Tailles et masses documentées ; pas d'information sur les teneurs en lipides.
- Une proportion importante des échantillons est constituée de lots composites, relativement homogènes en taille. Les masses des individus composant ces lots ne sont pas détaillées.

Il n'est donc pas directement possible d'évaluer la qualité des données, essentiellement par manque d'information (méta-données). Cela ne signifie pas pour autant que la qualité des données elles-mêmes est insuffisante.

En revanche les lacunes constatées (teneurs en lipides, dispersion des espèces et effectifs faible) ne permettent pas de procéder à une exploitation statistique, ni d'envisager de répondre à la question de l'impact de l'assainissement (voir ci-après).

7.2.4. **Projet d'assainissement**

Le document analysé (document 8) présente des interprétations de résultats s'appuyant sur différentes méthodes (géostatistique, modélisation hydrogéologique ...).

Les valeurs cibles de décontamination pour les alluvions et le corps de la décharge résultent d'un calcul (test de lixiviation virtuelle) pour des teneurs moyennes en carbone organique et une porosité théorique.

Le relargage des PCB à partir des sédiments est appréhendé selon une approche essentiellement qualitative, à partir d'une bibliographie succincte (et sans recul critique ; par exemple, les fractions de PCB remises en suspension dans l'expérience de Schneider et al. (2007), citée par CSD, ont été obtenues dans un cadre expérimental, dont ces auteurs reconnaissent qu'ils ne savent pas s'il est représentatif des conditions environnementales). Dans le rapport CSD il y a aussi peu de discussion sur la disponibilité des PCB en fonction des teneurs en matière organique.

7.2.5. **Conclusions sur la qualité des données**

Il manque des informations précises sur les procédures analytiques. A contrario, rien ne permet de soupçonner que les résultats avancés dans les études ne sont pas corrects. Quatre points critiques à noter cependant :

- **La définition très insuffisante de la matrice sédimentaire** échantillonnée et analysée, qui impacte l'ensemble des conclusions sur cette matrice de même que tout calcul de valeur cible de décontamination,
- **La Représentativité de l'échantillonnage** : les données recueillies sont nombreuses mais leur dispersion autour d'une valeur moyenne n'est pas appréhendée,

- Le manque de données en ce qui concerne les **paramètres majeurs** de ces matériaux qui limite la compréhension du comportement des PCB et autres polluants dans le système aquatique,
- **L'absence de détails sur les analyses dans les poissons**, qui ne permet pas de raisonner sur les relations sédiments-poissons tel que demandé dans l'expertise.

Le 1^{er} point pourrait être aisément corrigé s'il ne s'agissait que d'un oubli de rapportage. Les 2 et 3^{ème} points sont difficilement améliorables sans nouvelle caractérisation. Toutefois, on gagnerait déjà à reprendre les données acquises en les traitant de manière systématique, en cartographiant les paramètres disponibles et en les croisant avec les données bathymétriques. Si les échantillons sont encore disponibles, il serait particulièrement pertinent de compléter les caractérisations par la mesure des paramètres majeurs, notamment COT et granulométrie. Pour le 4^{ème} point il paraît probable que ces données sont disponibles dans les archives du laboratoire, voire de l'OFEV.

Ces recommandations sont reprises au paragraphe 7.5.

7.3. AVIS SUR LES ELEMENTS DES INVESTIGATIONS DES PROCESSUS DE CONTAMINATION DE LA SARINE

Il faut noter que les processus de contrôle de transfert des contaminants au sein de la rivière et le lien entre l'extension de l'assainissement de la décharge et l'évolution de la contamination des poissons et des sédiments ne faisaient pas partie du mandat des bureaux d'études.

7.3.1. Origine et nature des contaminants

Il ressort de ces études que La Pila constitue une source active de PCB (i et DL) biodisponibles compte tenu des teneurs rencontrées dans les gammars (jusqu'à 160 pq TEQ.g⁻¹) et sur les échantillonneurs passifs (jusqu'à 1,7 mg.kg⁻¹ PDMS de i-PCB accumulés en 3 semaines). L'étude CSD cible les lixiviats, en particulier de la partie haute de la décharge. D'après leur modélisation, ce sont d'abord les précipitations infiltrées qui influencent la contamination de la Sarine par lixiviation. Il y a également des sources actives dans les berges (lit mouillé) de la Sarine au droit de la décharge dont l'effet serait plus occasionnel et qui restent à quantifier.

Ensuite, interviennent des processus d'adsorption sur les particules organiques ou argileuses (ou les deux) des sédiments, et des processus d'érosion / dépôt expliquant la contamination généralisée du milieu récepteur jusqu'au-delà du lac de Schiffenen.

Les carottes de sédiment réalisées dans ce lac sont généralement contaminées par les PCB ; les analyses d'eau positives aux PCB (Document 3) pourraient éventuellement s'expliquer par le brassage des eaux du lac, d'autant plus qu'il n'est pas précisé si les analyses ont été réalisées sur eau brute (non filtrée, pouvant donc contenir des matières en suspension résultant du brassage thermique) ou filtrée. Les cycles internes des lacs et leurs interactions

avec le sort des PCB étudiés dans quelques publications (Baker and Eisenreich 1989; Berglund et al. 2001) suggèrent que ce type de mécanisme pourrait expliquer les quelques analyses d'eau du lac contenant des PCB, sans préjuger du processus prédominant de contamination des poissons. Les turbulences induites par le débit des affluents peuvent être une autre explication, avancée d'ailleurs par PRONAT en ce qui concerne le COD.

On peut noter (qualitativement) que la distribution des congénères dans les sédiments est déviée par rapport aux profils les plus courants vers les congénères moins chlorés (52-101-138), qui sont aussi plus solubles dans l'eau que les congénères plus lourds habituellement dominants.

Par ailleurs, les données re-saisies des teneurs et les proportions en chaque PCB_i, présentées Figure 27 et Figure 28, respectivement, montrent une variation de distribution des congénères avec la profondeur, et donc, avec l'âge des dépôts. On notera notamment les plus fortes proportions en PCB 28 et 52 avec la profondeur. Ces variations questionnent quant aux sources et au comportement de ces polluants dans le milieu.

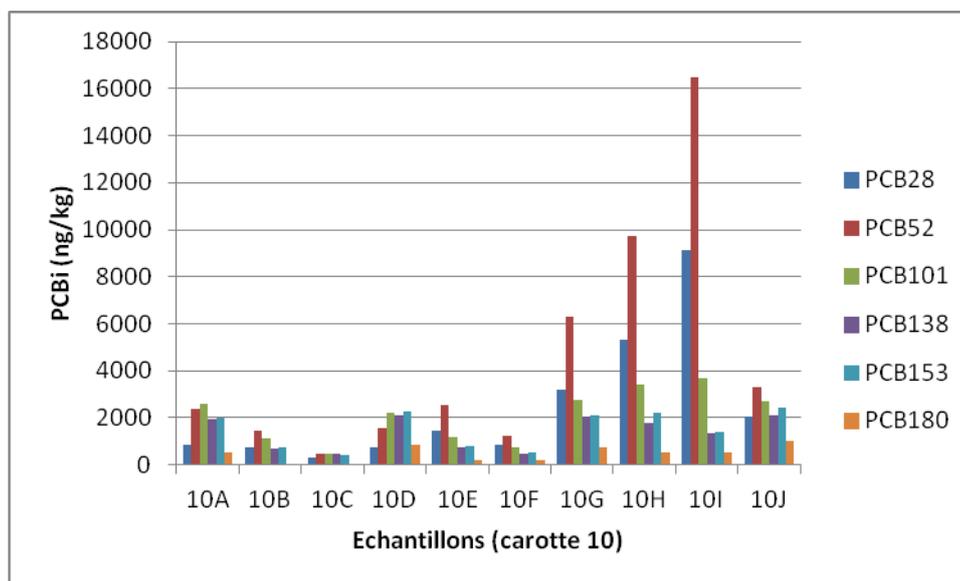


Figure 27: Teneurs des 6 congénères (PCB_i) en fonction de la profondeur de la carotte 10 du lac de Schiffenen (source : document 3).

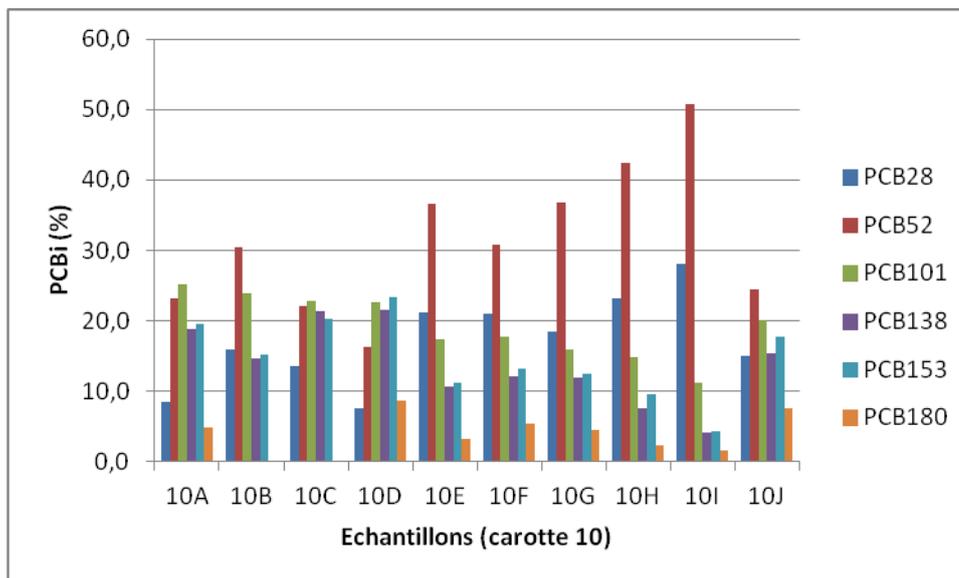


Figure 28: Proportion de chaque congénère (PCBi) en fonction de la profondeur de la carotte 10 du lac de Schiffenen (source : document 3).

Le système Sarine / lac de Schiffenen est donc effectivement caractérisé par (a) une source active, en l'espèce la décharge, via ses lixiviats, et (b) un stock dans les sédiments du système. Les carottes réalisées dans le lac de Schiffenen montrent une tendance à la baisse (Figure 27), similaire à ce qui est observé ailleurs en Europe, et les niveaux dans les couches supérieures des sédiments du lac ne sont pas très différents des valeurs observées dans le bassin du Rhône par exemple².

Les contaminations en métaux, pesticides et HAP, bien que parfois significatives (quelques valeurs supérieures aux valeurs de référence de l'Osol), apparaissent, dans l'ensemble, beaucoup moins problématiques que celles des PCB. Les sédiments de la zone d'étude contiennent pour la plupart des teneurs significatives en i-PCB et PCB-dl. Pour juger de la contamination des sédiments, les concentrations mesurées sont comparées d'une part, aux moyennes des concentrations en PCB indicateurs (i-PCB – somme des 6 congénères) présents dans les sédiments en Suisse (disponible depuis 2010 - entre 1 et 10 ng/g de MS pour une contamination faible), et d'autre part, aux valeurs de l'Osol (ordonnance sur la qualité des sols) de 100 ng/g (somme des 7 congénères). Ces valeurs nous paraissent tout à fait pertinentes pour établir le niveau de contamination de la zone d'étude.

7.3.2. Appréhension des mécanismes de transfert des PCB au sein de la rivière

Les mécanismes responsables du transfert des PCB entre les différents compartiments de l'environnement sont présentés dans le document 3 à travers le schéma de Förstner (1989)

² A l'incertitude près, signalée plus haut, sur la fraction analysée

(Figure 29). Le schéma expose de manière relativement claire les échanges entre la trilogie eau/particules/organismes. Malgré cet état de l'art, les paramètres qui permettraient de mieux comprendre le devenir des PCB dans le contexte de la Sarine n'ont pas été acquis de manière systématique (au minimum, granulométrie et teneurs en COT). Lorsqu'ils l'ont été, l'interprétation des données est demeurée incomplète si bien que les tendances proposées sont restées non démontrées. On mentionnera notamment la relation « fraction fine des sédiments/teneurs en PCB » qui est proposée de manière récurrente dans les documents (exemples : document 2 - paragraphe 2.2.3 p. 15 et 16, paragraphe 3.3 p. 18, conclusion p. 19).

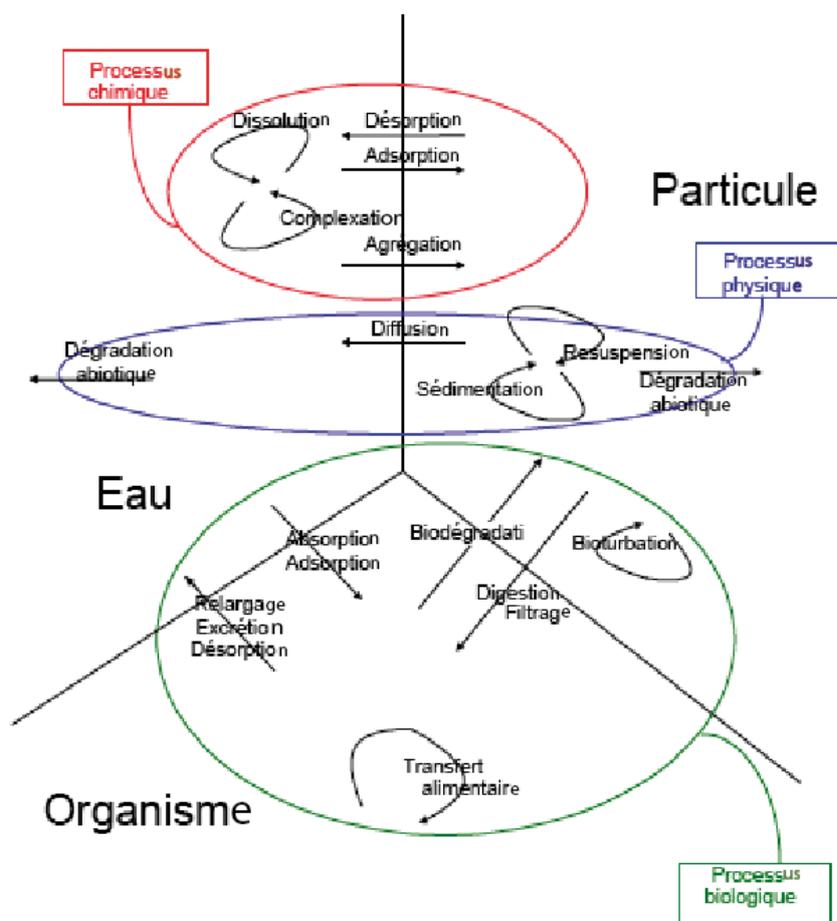


Figure 29: schéma synthétique de Forstner (1989) illustrant les mécanismes de contrôle du devenir des PCB dans le système aquatique (présenté dans le document 3).

Pour illustrer ce propos, les données du document 3 dont le jeu est le plus complet, ont été re-saisies afin de mettre en évidence cette éventuelle corrélation. Les résultats sont présentés Figure 30 pour la relation $PCB_{sed}/limon$ et Figure 31 pour la relation PCB_{sed}/COT . Ils montrent que les teneurs en COT des sédiments expliquent mieux les teneurs en i-PCB que leur granulométrie. La relation $PCB_{sed}/limon$ apparaît finalement assez pauvre et ouvre les

discussions sur l'incidence réelle des particules fines sur le piégeage des PCB dans le contexte de la Sarine.

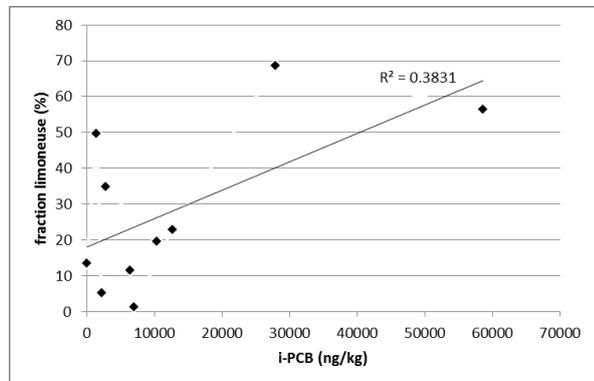


Figure 30: relation entre teneurs en PCB et fractions fines des sédiments

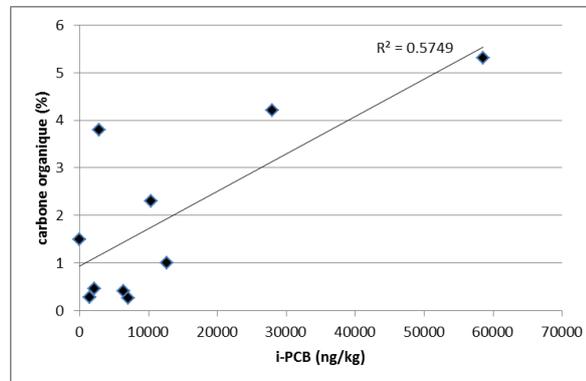


Figure 31: relation entre teneurs en PCB et pourcentage de carbone organique

Ce résultat serait à confirmer sur un jeu de données plus complet et surtout mieux résolu, c'est-à-dire, avec des paramètres mesurés sur des parties réellement aliquotes des échantillons prélevés. Pour rappel, les mesures du COT et de la granulométrie n'ont pas été faites sur les mêmes échantillons de sédiments (carottes de 40 cm prélevées en doublon (document 3)). De même, la détermination de COT et de la granulométrie sur les échantillons issus des carottes sur lesquelles ont été faites les mesures isotopiques serait particulièrement pertinente.

D'une manière générale, pour une exploitation complète des données, il est recommandé d'élaborer une matrice de corrélation qui permet rapidement de mettre en évidence des paramètres potentiellement liés, voire explicatifs d'un comportement.

L'analyse de l'ensemble des données fait finalement ressortir une prise en compte insuffisante du **compartiment organique** de la rivière. Ce compartiment comprend la matière organique morte comprise dans le sédiment ainsi que les organismes macro et microscopiques vivants de la rivière (algues, bactéries...).

Les organismes vivants peuvent constituer un puits majeur des PCB rejetés dans le milieu et ce d'autant plus que ce dernier contient peu de sédiments fins comme c'est le cas de la Sarine. Les travaux de Wang et al. (1999) montrent, par exemple, en système contrôlé de laboratoire, que le périphyton (algues, cyanobactéries et diatomées) piège des concentrations de PCB jusqu'à 500 fois plus élevées que le sédiment (rapporté à la masse sèche) (Figure 32: Répartition des PCB entre sédiment et organismes vivants après contamination d'un mésocosme (Wang et al., 1999)). En termes de bilan de masse, ce compartiment organique fixe ainsi 20% de la quantité totale de polluants apportés dans le mésocosme (50 % se retrouve dans le sédiment et plus de 20% serait volatilisé d'après le modèle des auteurs).

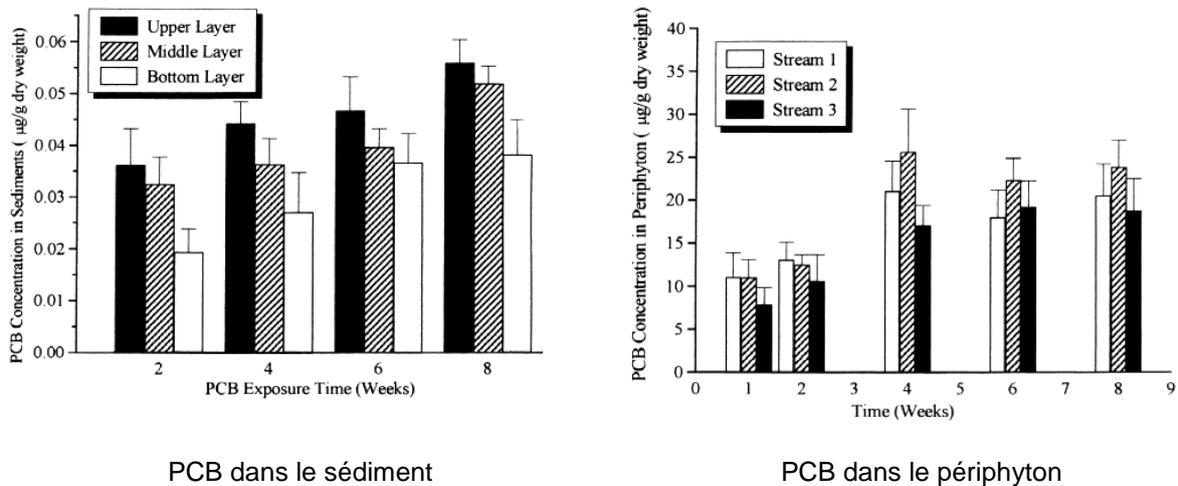


Figure 32: Répartition des PCB entre sédiment et organismes vivants après contamination d'un mésocosme (Wang et al., 1999)

La caractérisation de ce compartiment dans la Sarine et ses affluents pourrait permettre de mieux appréhender son rôle dans la dynamique des PCB.

La **caractérisation des biofilms en surface des galets** de la rivière ou par l'intermédiaire de dispositifs implantés, incluant un suivi temporel, pourrait donc constituer un complément utile aux analyses de poissons et de sédiments.

7.3.3. Détermination des paramètres majeurs des sédiments – appréhension du statut chimique des sédiments

Dans les sédiments, il est particulièrement utile de déterminer de manière systématique, même lors d'une phase préliminaire les paramètres suivants : **pH**, **Eh**, **taux de carbone organique (COT)**, **taux de carbonate (si effervescence à HCl)** et **granulométrie**. Ces paramètres suffisent effectivement à se faire une première idée du statut chimique du sédiment et des facteurs de contrôle de la dynamique des PCB et autres polluants dont les métaux.

Outre la réalisation de la matrice de corrélation évoquée précédemment, ces connaissances sont indispensables pour apprécier de manière qualitative la mobilité des polluants et notamment celle des éléments traces minéraux (ETM – métaux et métalloïdes). De la mobilité des ETM peut également dépendre leur biodisponibilité et donc la toxicité des sédiments.

Cet aspect du problème est souligné dans le document 1, en ce qui concerne les résultats des biotests qui ne montrent aucune toxicité malgré des niveaux de contamination différents des échantillons ; l'auteur évoque le caractère biodisponible des contaminants (p. 18). La toxicité d'un sédiment pour un organisme dépend effectivement de la concentration totale des polluants mais aussi de leur **spéciation**, c'est-à-dire leur forme chimique et leur association avec les différents compartiments du sédiment. Un nombre suffisant de données doit être recueilli afin de juger de cette dernière.

Les données acquises sur la Sarine sont insuffisantes. Dans le document 1, il est juste fait mention d'une contamination « principalement dans la partie fine des sédiments » (p. 9). L'échantillon le plus contaminé (6g) semble pourtant ne pas montrer la texture la plus fine (p. 18 et tableau 1 p. 7) ce qui suggère que d'autres facteurs conditionnent la biodisponibilité des contaminants. Pour autant, il s'agit d'un échantillon prélevé au pied de la décharge, il est possible que les PCB soient encore sous leur forme primaire (molécule mère dans son huile originelle).

La matière organique (dont la teneur totale est estimée sur la base de la mesure du COT) influence fortement la physico-chimie des sédiments. Cette dernière provient de la dégradation des végétaux et animaux, soit d'origine terrestre (feuilles mortes...) soit aquatique (algues, phytoplancton, diatomées...). Les molécules organiques naturelles présentent une grande surface spécifique et des groupements chimiques de natures variées qui en font un compartiment très réactif. Les polluants peuvent y être directement associés par complexation organo-minérale (cas des métaux) ou plus généralement parce qu'ils présentent une affinité particulière pour ce compartiment (cas des molécules organiques hydrophobes comme les PCB). De plus, la matière organique permet de fixer certains polluants dans le sédiment de manière indirecte en modifiant **son potentiel redox**. Plus exactement, c'est la dégradation microbienne des composés organiques qui induit cette modification des conditions d'oxydoréduction.

Le statut redox des échantillons mériterait d'être mieux caractérisé. En première approche, la **mesure électrochimique du Eh**, telle que présentée dans la norme NF ISO 11271, est pertinente (bien que sujette à caution en raison d'artéfacts) lorsqu'elle est déterminée *in situ*, car elle donne rapidement une idée des processus chimiques en jeu au sein du sédiment. En termes d'impact sur la mobilité des contaminants, un redox bas (< 0 mV) est plutôt favorable à une stabilisation des métaux, généralement par la formation de sulfures et de complexes organiques (Zn, Pb, Cd...), mais peut induire une déstabilisation des métalloïdes (As, Sb...), généralement du fait de la solubilisation de phases porteuses comme les hydroxydes de fer. Cette interprétation rapide doit toutefois être nuancée car de nombreux autres phénomènes dépendant du redox peuvent s'exprimer en faveur d'une libération ou au contraire, d'un piégeage des éléments traces minéraux (ETM).

Ces informations constituent une première piste d'explication de l'absence de toxicité des sédiments quelle que soit leur teneur en contaminants. De plus, il est mentionné dans l'étude (chap. 3.3.2. avant dernier paragraphe) que l'échantillon 6g, le plus contaminé, a fait l'objet d'une nouvelle détermination de son écotoxicité via le biotest « nématode » et qu'il apparaît « légèrement toxique » après 3 mois de stockage en conditions non spécifiées, alors qu'il ne montrait pas de réponse particulière lors de la première détermination, 2 semaines après son prélèvement (Annexe C). Cette évolution peut également être mise en relation avec l'évolution de la spéciation pendant le stockage via une possible oxydation des phases porteuses de polluants.

7.3.4. Processus de contamination des poissons

Cette question n'est pas abordée directement dans les documents soumis.

On peut effectivement soupçonner qu'à l'aval proche de la Sarine les poissons se contaminent au moins partiellement à partir des PCBs dissous ou associés aux colloïdes. Dans les autres sites, où les analyses d'eau n'ont pas montré de présence de PCB, ou seulement épisodiquement, il n'y a pas de raison de penser que ce mécanisme soit prépondérant.

D'après l'expérience du bassin du Rhône, les espèces échantillonnées (brème, truite, barbeau, gardon ... sandre, brochet) sont plus ou moins susceptibles d'accumuler les contaminants hydrophobes tels que les PCB. Le fait que même les espèces les moins susceptibles d'accumuler (AFSSA 2008) dépassent relativement fréquemment la valeur limite de 8 pg TEQ.g⁻¹ indique un niveau de contamination du système relativement élevé.

Dans le cas du Rhône et sur la base d'une littérature très convergente, on a posé l'hypothèse que l'essentiel de la contamination des poissons trouvait son origine dans les sédiments (Babut and Miège 2007). Il a été ensuite possible de montrer qu'effectivement la proportion de carbone d'origine détritique dans la diète de 3 espèces de poissons était un des facteurs explicatifs de la charge en PCB de ces poissons tant au niveau de l'espèce que pris individuellement (Lopes et al. 2011).

Il paraît cependant plausible, eu égard à la configuration du site (fond graveleux, courant à l'aval de la décharge, au moins jusqu'à la confluence avec la Glâne) et aux résultats des essais avec les échantillonneurs passifs, que sur une partie des tronçons concernés la contamination des poissons soit moins directement influencée par les sédiments (fins). Cela ne signifie pas pour autant que dans ces tronçons la contamination ne se fasse pas plus par voie trophique (biofilm, zooplancton se contaminant à partir du biofilm ou de l'eau) que par voie respiratoire. En revanche pour les parties plus aval où il y a plus de sédiment fin (et pas d'essai d'échantillonneur passif) il n'y a pas actuellement d'argument à l'encontre du rôle du sédiment comme source primaire de la contamination des poissons.

Les informations sur les poissons et les sédiments de la Sarine sont trop parcellaires pour qu'il soit possible de tester ou d'appliquer le modèle statistique décrit par Lopes et al. (2011) sur ces données.

7.4. AVIS SUR L'EFFET DES MESURES D'ASSAINISSEMENT DE LA DECHARGE SUR LA QUALITE DU MILIEU AQUATIQUE

7.4.1. Résumé des considérants

Dans sa modélisation statistique, CSD distingue 6 classes de matériaux³, de concentrations croissantes en PCB. Le contenu de la décharge de la Pila est cartographié dans un modèle tridimensionnel (mailles de 8 m³), précisant l'appartenance de chaque maille à l'une des 6 classes de pollution et l'incertitude associée. L'incertitude est plus élevée pour les classes 5 et 6. L'utilisation de mailles plus grossières et réputées plus proches de la réalité des conditions d'excavation ne modifie pas l'incertitude sur les classes 5 et 6, mais modifie sensiblement leur volume estimé.

³ Seuils provenant de l'OTD et de l'ADR

La décharge de la Pila est structurée en deux zones (haute et basse), la première contribuant selon la modélisation beaucoup plus à la contamination de la Sarine que la seconde. Ce sont d'abord les précipitations infiltrées qui influencent la contamination de la Sarine par lixiviation. Il y a également des sources actives dans les berges (lit mouillé) de la Sarine au droit de la décharge dont l'effet serait plus occasionnel.

Une valeur de 0.62 mg.kg^{-1} est avancée comme valeur cible de décontamination pour les alluvions sous la décharge. Cette valeur résulte d'un calcul (test de lixiviation virtuelle) pour une teneur de carbone organique de 0.32%. **D'après les § 5.2.1 et 5.2.2 qui présentent ce calcul, la valeur cible correspond à la somme des PCB indicateurs.** Pour le corps de la décharge, où la teneur moyenne en COT est de 2.1%, **la valeur cible calculée est de 4.2 mg.kg^{-1} .** Ces deux valeurs ne concernent que les matériaux de la décharge. A l'heure actuelle, aucun objectif de décontamination des sédiments de la Sarine n'a été proposé.

7.4.2. Commentaires

La cause de la contamination de la Sarine est bien établie, mais n'a pas pu l'être de manière quantitative : ainsi, par exemple, il est indiqué que la partie haute de la décharge contribue de manière prépondérante à la contamination, mais la proportion n'est pas estimée, et peut-être pas estimable. Dès lors **il est malaisé de déterminer, à ce stade, si des scénarii d'assainissement partiels seraient suffisants, d'autant plus que la chaîne de causalité (décharge-sédiments-poissons) reste qualitative de bout en bout.** Concernant l'urgence, ou au moins l'importance, des travaux d'assainissement de la décharge par rapport à la contamination des sédiments et des poissons à l'aval, nous soulignons que, dans la mesure où les lixiviats continuent de contaminer la Sarine, **les sédiments de celle-ci et du lac ne peuvent voir leurs niveaux de PCB diminuer significativement sans assainissement.** A contrario, compte tenu de la méconnaissance actuelle des processus de contrôle de la dynamique des PCB dans le système aquatique, il n'est pas possible, pour le moment, de savoir si l'assainissement seul de la décharge produira un effet rapide sur les niveaux de PCB dans les sédiments superficiels de la Sarine et du lac de Schiffenen.

Concernant une valeur cible dans les sédiments, il nous semble très hasardeux d'extrapoler les résultats d'un calcul (test virtuel). Trois approches ont été utilisées dans le cas du Rhône :

- Une approche assez rudimentaire basée sur les facteurs d'accumulation sédiment-biote, à large échelle spatiale ; celle-ci a produit un seuil de 26.6 ng.g^{-1} (poids sec) pour la somme des PCB_i, mais avec un taux de prédiction correcte limité à 62% (Babut et al. 2012).
- Une approche utilisant le modèle statistique évoqué plus haut (Lopes et al. 2011) : sur les 3 sites et les 3 espèces étudiés, 90% des poissons sont conformes au seuil de 8 pg TEQ.g^{-1} pour une valeur de 5.9 ng.g^{-1} (poids sec) pour la somme des PCB_i dans les sédiments.
- Une approche utilisant un modèle d'accumulation à base physiologique (Lopes et al., 2012) ; en imposant comme contrainte que les poissons ne dépassent jamais la concentration limite, et selon les caractéristiques des sites qui influent sur l'alimentation des poissons, le seuil correspondant varie de 2.6 à 3.9 ng.g^{-1} (poids sec) pour la somme des PCB_i dans les sédiments.

Il ne paraît pas pertinent de proposer qu'une de ces valeurs, soit transposée directement à la Sarine, bien qu'elles soient relativement cohérentes entre elles. En revanche les approches en question, notamment les deux premières, seraient applicables à l'ensemble Sarine-lac de Schiffenen, à condition de réunir les données adéquates.

Ces résultats amènent à proposer la série de recommandations exposées aux paragraphes suivants.

7.5. RECOMMANDATIONS

7.5.1. Bilan général

Les caractérisations réalisées pour diagnostiquer la qualité du milieu aquatique de la Sarine, de ses affluents ainsi que des lacs de Pérolles et Schiffenen, représentent un travail important et ont permis d'établir avec certitude :

- L'existence d'une source active de PCB pour le milieu aquatique que constitue l'ancienne décharge de La Pila,
- Un impact très significatif de cette source sur la faune aquatique,
- La dissémination au moins jusqu'à l'aval du lac de Schiffenen de ces contaminants.

Les données recueillies demeurent toutefois insuffisantes pour établir :

- Le stock de polluants réellement présent dans la rivière et sa répartition spatiale dans les 3 dimensions de l'espace,
- Les processus responsables du transfert des polluants vers la faune piscicole et au sein même de la rivière.

Ces lacunes rendent difficile d'une part, la définition d'une valeur seuil, objectif d'assainissement des sédiments, et d'autre part, l'établissement d'un plan de gestion, qui doit permettre d'optimiser les moyens à mettre en œuvre pour atteindre les objectifs d'assainissement définis pour chaque portion de rivière.

7.5.2. Recommandations

Pour avancer sur ces points, les recommandations suivantes sont proposées (numérotées de 1 à 7)

Retraitement des données disponibles et compléments d'analyse

1. A court terme, **regrouper les données acquises** en les traitant de manière systématique (même méthode d'exploitation), en cartographiant les paramètres disponibles, si possible, à l'aide d'un système d'information géographique, et en les

croisant, avec les données issues de l'étude historique (données bathymétriques, sources avérées d'effluents dans la rivière, évolution des débits...).

2. Si les échantillons prélevés aux cours des études précédentes sont encore disponibles, **compléter les caractérisations par la mesure du COT et de la granulométrie**, et rechercher d'éventuelles corrélations entre ces paramètres et les teneurs en PCB. Il serait particulièrement pertinent de réaliser ces compléments de caractérisations sur les échantillons issus des carottes du lac de Schiffenen.

Il s'agit donc de mieux exploiter les informations déjà acquises en vue d'établir **une stratégie d'échantillonnage et un protocole de caractérisation optimisé**, voire d'établir **des hypothèses de fonctionnement** que l'on cherchera à vérifier au cours des futures campagnes de caractérisation (vérifier par exemple le rôle du compartiment organique).

Acquisition de nouvelles données sédiments

3. En lien avec le paragraphe ci-dessus, la 3^{ème} recommandation porte sur le déroulé d'une nouvelle campagne de caractérisation des sédiments de l'ensemble de la zone d'étude après définition d'une **stratégie de prélèvement**.

Les grandes lignes pour la préparation de cette campagne sont présentées ci-dessous.

Elles reposent sur la définition d'une stratégie de prélèvement pour l'ensemble de la zone d'étude qui doit assurer une caractérisation la plus complète possible de la zone d'étude, en précisant :

- L'emplacement, le nombre et la profondeur des échantillons à prélever = **plan et protocole d'échantillonnage**,
- Ainsi que les paramètres physico-chimiques à analyser = **programme de caractérisation**.

Définition du plan d'échantillonnage

La plupart des guides sur la caractérisation des sédiments (voir par exemple, les références Agence de l'eau, 2000 et 2002) recommandent **l'élaboration d'un plan d'échantillonnage après étude documentaire**.

L'étude documentaire doit en outre, permettre de décrire les conditions physiques du milieu de dépôt en vue de **cibler d'éventuelles zones d'accumulation des sédiments fins** (lentilles ou cônes de sédimentation plus ou moins granoclassés, remplissage de chenal immergé...). A ce stade des investigations, des hypothèses sur la probabilité de présence de ces zones de dépôt peuvent effectivement être émises sur la base des variations hydro-sédimentologiques particulières du cours d'eau étudié. A titre d'exemple, l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne recommande dans son guide « Le prélèvement d'échantillons en rivière » (Agence de l'Eau, 2006), de s'intéresser à la sinuosité des berges, en privilégiant les prélèvements dans la partie interne des méandres où se déposent préférentiellement les sédiments. Les zones riches en végétaux aquatiques sont également favorables car, en diminuant la vitesse d'écoulement, ces derniers favorisent la sédimentation.

L'étude Environnement Canada (2002), recommande, le cas échéant, d'élaborer un modèle **hydro-sédimentologique** conceptuel (à ne pas confondre avec un modèle numérique⁴). Il s'agit d'une représentation cartographique/géographique des conditions hydro-sédimentologiques, basée sur l'interprétation des données disponibles sur la nature des sédiments et des conditions hydrodynamiques de la rivière (courants et variations saisonnières de débit). L'élaboration d'un tel modèle vise à déterminer les zones sujettes à l'érosion, au transport et à l'accumulation sédimentaire et à vérifier les variations saisonnières dans la nature des sédiments de façon à pouvoir mieux cibler le plan d'échantillonnage. A noter que l'exploitation de photos aériennes peut s'avérer pertinente pour délimiter ces zones. Le cas échéant, si le manque de données ne permet pas cette appréciation, une première campagne de mesures et de prélèvements, relativement légère, peut s'avérer nécessaire. Elle comprendra le relevé bathymétrique (par échosondage) de la retenue et la réalisation de quelques prélèvements à la benne (type Van Veen) des sédiments de surface en vue d'apprécier leur granulométrie, leur densité spécifique ainsi que leur contenu en eau et en matière organique.

Tant que faire se peut, les informations recueillies doivent permettre l'application d'une stratégie de prélèvement basée sur **la méthode de jugement**. Elle consiste à effectuer les prélèvements de façon précise au droit des zones considérées comme pertinentes pour l'étude (zone d'accumulation de sédiments, zones de rejets ou d'arrivée d'un effluent, amont/aval d'un point particulier...).

Si les informations ne sont pas disponibles, il est possible d'utiliser **la méthode du maillage** qui consiste à répartir les points de prélèvement de façon régulière et homogène sur l'ensemble de la zone d'étude. Mais quelle que soit la taille de la maille retenue pour les investigations, le choix d'une telle méthode s'expose à plus de critiques en raison de l'absence de justification de l'emplacement des points de prélèvement. La méthode de jugement est donc à encourager fortement.

Dans tous les cas, la méthode aléatoire qui ne peut s'appliquer qu'aux zones de sédimentation homogène est à rejeter.

⁴ Le modèle numérique peut devenir un outil très pertinent pour aider à la gestion de l'écosystème. Une fois validé, il peut par exemple, permettre d'anticiper les conséquences de travaux d'aménagement. Mais son élaboration demande une bonne connaissance des mécanismes de contrôle des PCB. Elle intervient donc à une étape ultérieure mais peut se préparer dès les premières études grâce à l'acquisition des paramètres adéquats.

Cette analyse doit permettre de compartimenter la rivière en différentes « cellules » connectées les unes aux autres (et dont les relations seront à définir). Il peut s'agir de lentilles ou de cônes de sédimentation, de chenal immergé, de bras mort, ... Chacune doit faire l'objet de prélèvements en considérant qu'il s'agit d'une entité relativement homogène sur le plan hydrodynamique. Ces prélèvements doivent être représentatifs de la cellule à caractériser en termes d'étendue spatiale (3D) et d'hétérogénéité. Imposer un nombre d'échantillons et une profondeur d'investigation est un point délicat compte tenu des coûts financiers des caractérisations engendrées. Afin de mieux cibler les pollutions, tout en optimisant le coût financier, il est préférable de procéder selon la manière suivante :

- Prélever un nombre plutôt élevé d'échantillons (en évitant les échantillons composites),
- Limiter la liste de paramètres à caractériser à pH, Eh, COT et granulométrie dans un premier temps,
- Cibler des mesures complémentaires pertinentes sur des échantillons choisis (contaminants, minéralogie, comportement à la lixiviation...) en tenant compte d'éventuelles corrélations entre certains paramètres qui auront été déterminée préalablement (ex. : COT/PCBi).

A titre d'exemple, à l'exception d'un point qui s'écarte fortement, la somme des teneurs en PCB-dl 118 et 105 des échantillons LAC 1 à LAC 14 (Document 3) apparaît proportionnelle aux teneurs en PCBi ce qui rend raisonnable le fait de se limiter à la seule détermination des derniers (Figure 33) en vue d'optimiser les coûts d'analyse.

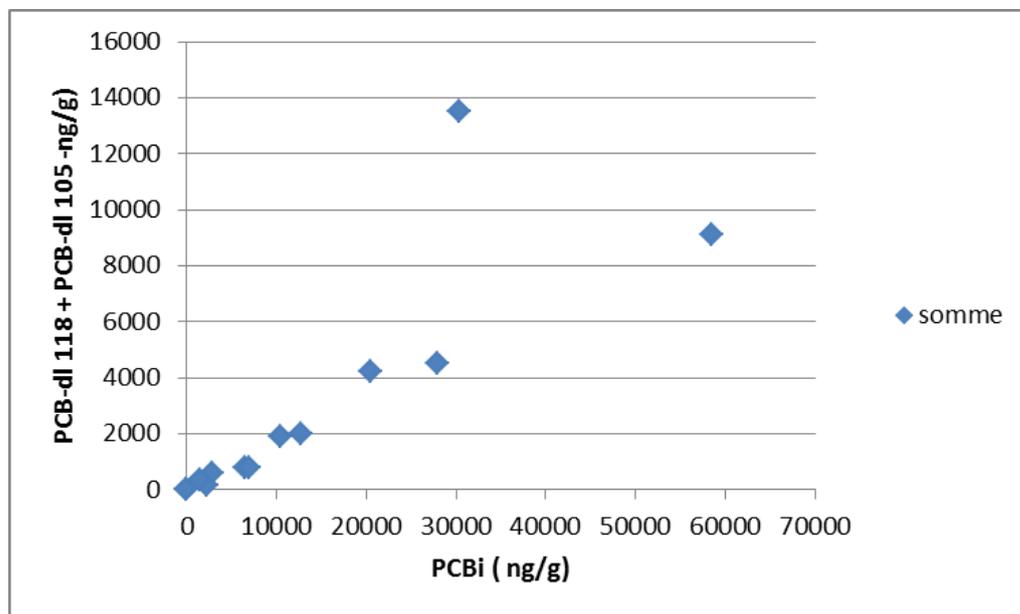


Figure 33: Relation entre teneurs en PCBi et la somme des teneurs en PCB-dl 118 et 105 d'après les données des échantillons LAC 1 à 14 (document 3)

Concernant la profondeur d'investigation, compte tenu du contexte de la Sarine, il est essentiel de **quantifier la totalité du volume de sédiment contaminé**. Il faut donc disposer

de carottes suffisamment longues pour accéder aux couches non contaminées pour définir le volume de sédiment concerné par la contamination (les carottes de 80 cm de long du document 3 sont contaminées sur toute leur longueur). La quantification des volumes à caractériser peut se faire sur la base des relevés bathymétriques.

Protocole d'échantillonnage

Chaque lentille ou zone d'accumulation de sédiment identifiée devra donc faire l'objet d'un carottage. Compte tenu du caractère particulièrement grossier de certains sédiments de la Sarine, le carottage par des méthodes légères (carottier pneumatique, à gouge...⁵) semble très compromis et une solution alternative sera à prévoir. Mais, même dans ces zones très grossières, la répartition de la contamination avec la profondeur est une information essentielle pour la gestion adaptée de la rivière. Le nombre de carottes devra permettre de moyenniser les teneurs en contaminants pour chaque couche identifiée au sein de la carotte et de fournir un écart type sur ces moyennes. Par conséquent, il devra être au minimum de 3 pour chaque zone et à compléter en fonction de la superficie de la zone à caractériser. Une distance comprise entre 20 et 40 m entre chaque point de prélèvement est proposée (à discuter en fonction de la taille de la retenue).

Dans la mesure du possible, chaque carotte doit faire l'objet d'une description de faciès afin de proposer un découpage par couche (après scission en 2 parties dans le sens de la longueur). Par « faciès », on entend la nature et l'allure des dépôts sédimentaires (couleur, granulométrie, présence ou non de débris organiques principalement). Chaque couche sera analysée séparément⁶. Si aucun faciès n'est distinguable ou si les couches sont manifestement trop nombreuses (dépôt saisonniers par exemple), au moins 3 prélèvements seront réalisés : à la base, au milieu et au sommet de la carotte.

Dans tous les cas, les sections de carotte analysées ne devront pas excéder 10 cm de hauteur (estimation préliminaire) afin de ne pas diluer outre mesure une éventuelle contamination.

Programme de caractérisation

Les analyses sont à faire sur la fraction fine des échantillons rapportés au laboratoire. En l'absence de norme dédiée à la préparation d'un échantillon de sédiment avant analyse⁷, cette fraction fine est généralement considérée comme celle < 2 mm, en référence à la norme NF

⁵ Voir norme ISO 5567-12 pour plus d'information sur les techniques disponibles pour le prélèvement de carottes de sédiments

⁶ Il semble que, à la lecture du paragraphe 3.4.2 p 31 du document 3, une stratification des carottes du lac de Schiffenen soit clairement visible mais les analyses ont été déconnectées de cette stratification qui ne permet pas de formuler d'hypothèse quant à l'incidence éventuelle d'une crue sur la répartition des PCB.

⁷ La norme NF EN ISO 5667-15 : Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 15 : Lignes directrices générales pour la préservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments, ne précise pas le seuil de coupure permettant de définir la « fraction fine » d'un échantillon de sédiment.

ISO 11464 sur le pré-traitement des échantillons de sols⁸. **Il faut toutefois quantifier avec précision le refus de tamis à 2 mm afin de ne pas compromettre les futurs calculs de bilan de masse.** Il est donc essentiel de peser les échantillons ramenés au laboratoire et de quantifier l'ensemble des fractions après séparation.

Outre les observations visuelles et olfactives qui sont à reporter systématiquement, la détermination de la teneur en eau et, si possible, la densité apparente (qui peut s'apprécier par simple pesée d'un volume de sédiment non perturbé connu) sont à réaliser.

Leur objectif est de :

- Décrire et définir la nature du sédiment,
- Apprécier la résistance mécanique,
- Orienter le choix des outils et méthodes de curage éventuels,
- Evaluer le comportement du sédiment après extraction et donc anticiper le devenir des sédiments extraits.

Comme évoqué ci-dessus, les paramètres physico-chimiques à déterminer de manière systématique, sur la fraction fine de tous les échantillons (fraction < 2 mm) sont les suivants :

- Le pH,
- Le potentiel d'oxydoréduction ou redox (Eh) qui permet une meilleure compréhension des phénomènes pouvant intervenir au cours de l'évolution du milieu,
- Les teneurs en carbone organique et inorganique (carbonates),
- La granulométrie.

Dans la mesure du possible, Eh et pH doivent être mesurés sur site par électrochimie (utilisation d'électrodes spécifiques) pour les échantillons remontés à la benne afin d'éviter des modifications éventuelles pendant le transport et le stockage (oxydation). Compte tenu de la saturation en eau des sédiments, les mesures peuvent se faire en plantant les électrodes directement dans les solides. Cette façon de procéder est notamment décrite dans la norme NF ISO 11271. Les autres paramètres peuvent être déterminés sur échantillons secs.

En prévision d'éventuelles analyses spécifiques, les échantillons sortis de l'eau doivent être rapidement conditionnés afin d'éviter un contact prolongé avec l'air. Ce contact peut effectivement modifier la chimie du sédiment par oxydation.

⁸ Cette norme a standardisé cette coupure à 2 mm qui est à l'origine, un choix relativement arbitraire mais largement pratiqué.

La datation (radionucléides) est souhaitable sur les carottes comme pour les sédiments superficiels dont la date de dépôt ne peut être connue autrement⁹.

Acquisition de données sur le compartiment « organique »

4. Compte-tenu du contexte hydro-sédimentologique de la Sarine et l'existence d'une source active de PCB, il est recommandé des prélèvements spécifiques des organismes vivants se développant sur le lit de la rivière (biofilms) et notamment en surface des galets, afin de mieux quantifier le rôle de ce compartiment sur le flux de PCB dans le système aquatique.

Ces caractérisations, notamment pour le biofilm, peuvent demander des protocoles d'échantillonnage et d'analyse originaux¹⁰.

Si les résultats montrent un rôle significatif de ce compartiment pour le piégeage des PCB, il sera indispensable de quantifier le stock présent dans la rivière. Par conséquent, il faudra être en mesure de ramener la teneur en PCB de ce compartiment par unité de surface. Cette dernière pourra être appréhendée après mesure de la taille des galets et estimation de leur répartition de surface.

En vue d'une future modélisation numérique, les phénomènes diffusifs et de sorption/désorption des PCB depuis les surfaces biologiques ou minérales, pourront être quantifiés ultérieurement par l'intermédiaire de capteurs passifs.

Standardisation des protocoles d'échantillonnage des poissons et validation des modèles de transfert vers le biote

Concernant la caractérisation des processus de transfert vers la faune piscicole, il est recommandé de :

5. Standardiser les protocoles d'échantillonnage et analyses biométriques des poissons.
6. Adapter le modèle statistique de Lopes et al. (2011) au contexte de la Sarine dans le but i) de préciser le niveau de contamination à ne pas dépasser dans les sédiments pour respecter la norme sanitaire (partie aval), ii) d'estimer les tendances.
7. Procéder à une nouvelle campagne de prélèvement des poissons en tenant compte des recommandations 28 et 29.

⁹ Il est tout à fait possible que certaines analyses de sédiments superficiels réalisées jusqu'à présent, aient en fait porté sur des sédiments relativement anciens découverts à l'occasion d'une crue, même modérée.

¹⁰ Par exemple, plonger directement les galets dans un solvant pour en extraire les PCB.

Il est préconisé de sélectionner un nombre réduit d'espèces (par exemple barbeau, brème et truite, en vérifiant que ce sont bien les espèces les plus abondantes), d'échantillonner des poissons individuels¹¹, de documenter leur taille, leur masse, leur genre, et leur âge, par scalimétrie. Les données sur des « pools » sont difficiles à exploiter : même si on sélectionne des tailles rigoureusement homogènes dans la constitution des lots, il restera une certaine variabilité.

Outre les PCBs, le taux d'humidité, le taux de lipides, les données biométriques courantes (taille et masse) et les rapports isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) doivent être systématiquement rapportés. Les rapports isotopiques doivent aussi être déterminés dans des espèces d'invertébrés constituant la ligne de base pour le $\delta^{15}\text{N}$, en plusieurs endroits. Pour les tronçons où l'exposition au sédiment n'est probablement pas le facteur déterminant de la contamination des poissons, l'étude des rapports isotopiques des poissons et de leurs proies permettra de mieux comprendre le processus de contamination.

Les tendances dans les poissons pourraient être étudiées à partir des tendances des sédiments s'il est vérifié que le modèle du Rhône, dont les variables prédictives sont la taille, la proportion de carbone détritique dans la diète, et la concentration maximale d'exposition aux PCB pendant leur vie, est valide dans le cas de la Sarine.

¹¹ C'est apparemment le cas dans les campagnes les plus récentes

8. Résumé et synthèse des recommandations

Le lieu-dit de la Pila, situé sur la commune d'Hauterive, au Sud-Ouest de la ville de Fribourg, a été utilisé comme décharge d'ordures ménagères entre 1952 et 1975. Des déchets industriels (notamment des condensateurs et divers déchets imprégnés par des PCB) ont également été entreposés sur ce site.

Les premières investigations sur ce site ont débuté à la suite d'une demande déposée par un Conseiller général de la Ville de Fribourg le 16 décembre 2003. Celle-ci a conduit la Ville de Fribourg à engager l'étude de ce site pollué, selon la procédure en étapes prévue par l'Ordonnance fédérale sur les sites contaminés (OSites).

Une première étude historique et environnementale (2004), puis une investigation préalable (2005), ont conclu à la nécessité de dépolluer ce site.

Des investigations plus approfondies, réalisées en 2006 et 2008, ont mis en évidence l'ampleur de la pollution du site, notamment par les PCB. Ces résultats ont conduit au printemps 2007 à un contrôle de l'état de la contamination de la faune piscicole dans la Sarine, rivière bordant le site de la décharge, et à la mise en place de mesures physiques pour limiter l'accès au site (Décision préfectorale du 11 décembre 2007).

La nécessité d'assainir le site a été confirmée par les résultats de l'investigation détaillée de l'ensemble du site (2008) et des études et investigations menées en 2009. Le Service de l'environnement s'est déterminé sur les mesures à prendre notamment les 26 janvier 2009 et 3 mars 2010, sur la base des valeurs de concentrations définies en Suisse pour l'évaluation des atteintes portées aux eaux par les sites pollués.

La Direction de l'aménagement, de l'Environnement et des constructions (DAEC) de l'État de Fribourg (Suisse) a confié au BRGM et à l'IRSTEA une mission d'expertise des documents relatifs à la problématique de la décharge de la Pila.

La question initialement posée par le SEn est la suivante : quels seront les effets des mesures d'assainissement qui pourraient être prises au niveau de la décharge sur les concentrations dans les eaux souterraines et le milieu aquatique (eaux superficielles, sédiments et faunes) ?

Bien que claire, cette question porte sur de multiples compartiments (la décharge, l'aquifère sous-jacent, la rivière, les poissons) qui ont chacun un fonctionnement qui leur est propre. Dans ces conditions, et à ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'apporter une réponse à une question aussi globalisante. Aussi, il a été convenu en concertation avec le commanditaire, d'effectuer une première étape portant sur les questions suivantes :

- Est-ce que les diagnostics posés sont corrects et est-ce que les mesures préliminaires à l'assainissement de la décharge sont adéquates ?
- Quelles sont les lacunes identifiées et les recommandations pour y pallier ?
- Quelles sont les démarches à entreprendre pour mettre en relation les émissions de la décharge avec la pollution de la Sarine (eaux, sédiments, poissons) ?

Notons que d'après la législation suisse relative à la gestion des sites pollués, il est possible de s'écarter du but d'assainissement. A cet effet, l'article 15 de l'OSites mentionne : « L'assainissement a pour but d'éliminer les atteintes, ou les dangers concrets d'apparition de telles atteintes, qui ont été à l'origine des besoins d'assainissement visés aux articles 9 à 12.... Quand l'assainissement vise à protéger les eaux souterraines, on s'écartera de ce but :

- d. si, ce faisant, on réduit globalement la pollution de l'environnement;
- e. si cela permet d'éviter des coûts disproportionnés, et
- f. si l'utilisation des eaux souterraines situées dans le secteur A de protection des eaux est garantie ou si les eaux de surface en liaison hydraulique avec les eaux souterraines situées hors du secteur A de protection des eaux satisfont aux exigences relatives à la qualité des eaux formulées dans la législation sur la protection des eaux.

Quand l'assainissement vise à protéger les eaux de surface, on s'écartera du but:

- d. si, ce faisant, on réduit globalement la pollution de l'environnement;
- e. si cela permet d'éviter des coûts disproportionnés, et
- f. si les eaux satisfont aux exigences relatives à la qualité des eaux formulées dans la législation sur la protection des eaux. »

Pour réaliser cette expertise, le Brgm s'est associé avec l'IRSTEA qui a traité les parties relatives à la chaîne trophique. Dans un souci de clarté, l'expertise a été scindée en différentes parties :

- Contexte géologique et hydrogéologique ;
- Investigations détaillées de la décharge ;
- Modélisation hydrogéologique de la décharge et de ses alentours ;
- Géostatistique appliquée aux matériaux de la décharge ;
- Assainissement de la décharge ;
- Investigations du milieu aquatique (expertise commune Brgm et ISTRÉA).

L'expertise porte sur les aspects techniques et scientifiques du dossier, au travers d'une analyse critique des documents consultés. Certaines pistes, qui mériteraient d'être explorées dans une perspective d'optimisation technico-économique sont évoquées.

Il est à noter que des avis complémentaires ont été donnés sur d'autres aspects de la problématique de la décharge de la Pila (curage des sédiments à proximité de la décharge, mise en place d'un dispositif de vérification de l'étanchéité des palplanches, drainage de l'amont de la décharge..). Ces avis ne font pas partie, de manière exhaustive, du présent rapport.

De plus, il faut noter que les processus de contrôle de transfert des contaminants au sein de la rivière et le lien entre l'extension de l'assainissement de la décharge et l'évolution de la contamination des poissons et des sédiments ne faisaient pas partie du mandat des bureaux d'études.

Enfin, la seconde étape d'expertise portera sur l'évaluation du projet d'assainissement en tant que tel.

8.1. CONTEXTES GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE

Les descriptions des contextes géologiques et hydrogéologiques réalisées par CSD Ingénieurs sont correctes, bien documentées et n'appellent pas de commentaires.

Elles mettent en lumière la présence d'une nappe phréatique (au droit de la décharge) se développant dans les alluvions récentes de la Sarine. Les échanges entre la Sarine et la nappe alluviale au droit du site sont contrôlés par les lâchers d'eau de la centrale hydroélectrique d'Hauterive.

8.2. INVESTIGATIONS DETAILLEES DE LA DECHARGE

Les investigations sur la décharge et la nappe alluviale sont nombreuses et de qualité.

Néanmoins, afin de parfaire les données relatives au traitement et à l'impact de la décharge, il conviendrait de réaliser des mesures et actions complémentaires. Ces données sont nécessaires du fait du contexte hydrogéologique particulier, de la pollution (et de son étendue exceptionnelle) et des enjeux financiers.

Analyses des échantillons solides

Etant donné le contexte de la décharge, le Brgm estime que les analyses sur les échantillons de sols sont suffisantes et qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des investigations complémentaires dans le but de caractériser le massif de déchets et des alluvions sous-jacents

Les recommandations et remarques du Brgm sont les suivantes :

R1 - Les futurs prélèvements de sols devront être stockés dans des bocaux en verre.

R2 - Il serait souhaitable de réaliser des analyses granulométriques et des analyses sur les taux de matière organique lors des études de traitabilité de séparation des matériaux fortement chargés en PCB.

R3 - L'estimation de la somme totale de PCB est sous-estimée et ne tient pas compte des condensateurs purs, de la molasse vraisemblablement impactée. En fonction du mode d'assainissement qui sera retenu, ce point pourra demander une attention particulière.

Relargage de la décharge

Le relargage de la décharge constitue un des points majeur de la gestion de la pollution. Cette partie des études a fait l'objet de nombreuses données de qualité et d'interprétations détaillées. Pour autant, les axes d'amélioration suivants doivent être entrepris.

La quantification des phénomènes de ruissèlement et de son impact sur les cours d'eau aurait été intéressante à réaliser. En effet, cette quantification, alliée à la quantification du relargage via la nappe, aurait permis de faire une première approche de la masse de PCB sortie de la

décharge et donc une estimation même grossière de la quantité de PCB présente dans la milieu aquatique.

Notons que ces phénomènes de ruissellement vont être en grande partie réglés par la mise en place des palplanches lors des mesures d'assainissement préliminaires. Aussi, n'est-il plus indispensable de caractériser ces ruissellements.

Les résultats des tests de lixiviation sont très hétérogènes et sont difficilement corrélables avec les concentrations de la phase solide. Ceci est d'autant plus vrai que les données sur la granulométrie et sur les teneurs en matière organique ne sont pas exploitées avec les données relatives aux teneurs en PCB dans la matrice solide et les lixiviats. Ceci conduit à la recommandation suivante :

R4 – En cohérence avec la recommandation R2, il faudrait étudier les corrélations entre la taille des MES, les teneurs en matière organique et les teneurs en PCB dans les lixiviats.

Les données relatives à la piézométrie et à la qualité des eaux souterraines sont nombreuses et de qualité. Ces données récoltées lors des phases d'investigation doivent alimenter les données de transport du modèle. Les recommandations suivantes sont aussi formulées :

R5 - Les données issues des tests de lixiviation devraient être utilisées pour caler les données de « source décaj » du modèle hydrodynamique et hydrodispersif ;

R6 - Les données piézométriques devraient être utilisées pour la détermination du flux constant de relargage ;

R7 - Il conviendrait de tenir compte des effets de relargage de la molasse afin de mieux appréhender le projet d'assainissement.

Analyses des échantillons d'eaux souterraines et estimation des flux massiques d'eaux souterraines

Les données relatives à la piézométrie et à la qualité des eaux souterraines sont nombreuses. Pour autant, dans le but de quantifier au mieux la quantité des PCB sortant de la décharge, il est nécessaire de procéder à des analyses complémentaires. Aussi, le Brgm préconise les recommandations suivantes :

R8 - Prélèvement et nettoyage du matériel de prélèvement à l'hexane,

R9 - Suivi en continu des niveaux piézométriques de la décharge et mesure des vitesses d'écoulement,

R10 - Détermination des flux de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute via des analyses ad hoc (MES, COT, MEB, DRX...).

Qui plus est, il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle. Aussi, il est recommandé :

R11 - de densifier le réseau piézométrique, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08.

Surveillance

Il conviendrait d'étoffer ce programme avec les mesures suivantes :

R12 - Programme de base : Eh et COT,

R13 - Complément programme de base : accepteurs d'électrons (manganèse, fer ferreux, méthane, nitrates/nitrites, sulfates/sulfites).

La fréquence de suivi n'amène pas de commentaire.

8.3. MODELISATION HYDROGEOLOGIQUE DE LA DECHARGE ET DE SES ALENTOURS

La modélisation hydrogéologique de la décharge de La Pila, réalisée par CSD Ingénieurs Conseils SA, est pertinente et de qualité, et le rapport qui présente la démarche de travail et les résultats obtenus est clair, concis et bien argumenté. Sont ainsi bien exposées les différentes phases de la modélisation, couvrant l'élaboration d'un modèle hydrogéologique conceptuel, la construction du modèle numérique, son calage en régime transitoire, les résultats obtenus en termes de valeurs retenues pour les propriétés hydrogéologiques de l'aquifère alluvial, niveaux piézométriques, bilans hydrauliques et flux d'écoulement souterrain. Le modèle est ensuite utilisé à bon escient pour simuler la migration hydrodispersive d'un traceur parfait, puis pour évaluer les flux de PCB émis depuis la nappe vers la Sarine.

Ceci étant, au regard des enjeux liés à la contamination de la Sarine par la décharge de La Pila, des compléments d'information et/ou de simulation sont recommandés pour mieux assurer la représentativité et la fiabilité du modèle :

R14 - Analyse de sensibilité sur les perméabilités attribuées aux alluvions ;

R15 - Analyse de sensibilité sur les apports par le bassin versant amont ;

R16 - Analyse de sensibilité sur la perméabilité de la molasse gréseuse ;

R17 - Analyse de sensibilité sur les conditions hydrauliques de la Sarine : le modèle a été calé sur le fil d'eau relevé dans la Sarine pendant la semaine du 2 au 8 juin 2008, puis il a été validé sur la semaine du 22 au 28 décembre 2008. Il conviendrait d'enrichir le spectre des états hydrauliques de la Sarine par quelques états complémentaires déterminés à partir d'une analyse fréquentielle des niveaux observés dans la rivière au cours de plusieurs cycles hydrologiques. Une telle approche permettrait de mieux cerner l'éventail des contextes hydrauliques rencontrés, puis de simuler l'impact de quelques états caractéristiques sur la nappe des alluvions.

Par ailleurs, pour mieux approcher les masses de polluant émis depuis la nappe vers la Sarine, il conviendrait d'étoffer le réseau des piézomètres de contrôle, notamment au droit des segments 4 et 6 et vers le centre amont de la décharge, sur la ligne de piézomètres F3 - F14.08 (cf. recommandations relatives à l'analyse des eaux souterraines).

De plus, l'amélioration du calage du modèle pourra se baser sur les éléments suivants : i. suivi en continu des niveaux d'eaux (au droit de la décharge et de la Sarine), ii. détermination des écoulements latéraux (cf. recommandations relatives à l'analyse des eaux souterraines).

En ce qui concerne le transport, il conviendra de mieux caractériser le flux total de PCB sortant de la décharge sous forme particulaire et dissoute en s'appuyant notamment sur des analyses des filtrations ad hoc, des analyses de COT, MES, ainsi que des analyses spécifiques au MEB et à la DRX. Les essais de lixiviation devraient aussi être pris en compte (cf. recommandations relatives à l'analyse des eaux souterraines).

Enfin, étant donné la question initiale de l'expertise, il semble que l'extension du modèle ne soit pas suffisante pour prendre en compte les effets de dépôt de la rivière. Il conviendrait dans un second, une fois les données relatives aux milieux aquatiques acquises, de mettre en place une modélisation allant jusqu'au lac de Schiffenen. Ceci conduit à la recommandation suivante :

R18 - Il conviendrait dans un second temps, une fois les données relatives aux milieux aquatiques acquises, de mettre en place une modélisation allant jusqu'au lac de Schiffenen. Notons que ce type de modélisation est délicat.

8.4. GEOSTATISTIQUE APPLIQUEE AUX MATERIAUX DE LA DECHARGE

On dispose d'un jeu de données conséquent qui peut justifier l'utilisation de la géostatistique. La méthodologie d'exploitation des données mise en œuvre est conforme à la pratique avec une analyse statistique et variographique en préalable à l'étude géostatistique. L'étude géostatistique est, quant à elle, de bonne facture.

Notons que, dans le cas de notre décharge, on ne peut pas considérer qu'il y ait une continuité dans la mise en dépôts, ce qui remet en cause même une interprétation uniquement basée sur la géostatistique. Pour autant, la géostatistique a mis en évidence des zones potentiellement plus polluées qu'il conviendra de terrasser avec des mailles plus fines.

Le Brgm est en accord avec les conclusions de l'étude qui préconise, étant donné les probabilités d'erreurs de classification, un tri à l'avancement en cas de travaux d'excavation.

Le Brgm souligne qu'aucune corrélation n'est faite entre les concentrations en matière organique, la granulométrie et les teneurs en polluants. Une interprétation géostatistique de ces données aurait permis de préparer l'assainissement de la décharge (cf. recommandation 2).

8.5. ASSAINISSEMENT DE LA DECHARGE

CSD Ingénieurs a déposé un projet d'assainissement prévoyant l'excavation quasi complète des matériaux et leur traitement dans des installations off site. Ce projet d'assainissement est en phase d'évaluation par les autorités.

La présente expertise ne porte pas sur cette partie du projet d'assainissement. Celle-ci fera l'objet d'une expertise ultérieure.

La présente expertise porte sur les autres variantes d'assainissement potentiellement applicables et sur les mesures préliminaires à l'assainissement.

Les études réalisées sont de bonne facture.

Variantes d'assainissement des matériaux

Variantes d'assainissement considérées

Choix de la variante d'assainissement

Trois variantes d'assainissement ont été comparées par CSD Ingénieurs suivant un bilan coûts-avantage. La variante d'excavation totale et l'élimination off site a été retenue par CSD Ingénieurs. Le choix de cette variante d'assainissement conduit à la formulation d'un certain nombre de commentaires :

- Il est vrai que l'excavation totale des déchets et partielle des alluvions permettra d'atteindre les objectifs d'assainissement. Pour autant cette solution est radicale et onéreuse.
- Par ailleurs, en ce qui concerne les centres d'élimination et étant donné les volumes en jeu, il conviendrait de bien vérifier les conditions de faisabilité de l'opération et notamment (capacités nominales de traitement de chacun des centres, critères d'acceptation, conditions de transport).

Proposition d'autres variantes d'assainissement

Parmi les techniques d'assainissement permettant de réduire la masse de PCB dans les matériaux dans l'enceinte du site, il vaut mieux privilégier, en première approche, les techniques on site que les techniques in situ.

Nécessité de réaliser des essais de traitabilité/faisabilité des variantes d'assainissement

Le Brgm souligne qu'il subsiste un verrou important relatif au tri des déchets. Ce verrou repose sur deux aspects : i. absence de corrélation entre les teneurs en matière organique, la granulométrie et la teneur en PCB ; ii. absence de prise en compte de tri de matériaux souillés et de matériaux moins souillés (d'une manière générale plus grossière) ainsi que des matériaux riches en matière organique.

Il eut été intéressant de proposer un tri des déchets suivants les méthodologies de landfill mining. Ceci conduit à la recommandation suivante :

R19 - Des essais de faisabilité/traitabilité relatifs aux méthodes de tri sur site suivant les techniques de landfill mining devraient être entrepris (tri basé sur la grosseur, la densité, l'adhérence permettant de séparer les matériaux minéraux et organiques).

Les techniques potentiellement les plus intéressantes pour la décharge, si l'on se base sur le retour d'expérience du Brgm et sur la littérature sont par ordre de concentrations croissantes en PCB : le traitement biologique, la réduction chimique, la désorption thermique et l'incinération. Si les essais s'avéraient positifs, ces techniques pourraient être mises en place sur site en fonction des teneurs en PCB suite à un terrassement et un tri sur site. Le Brgm formule donc la recommandation suivante :

R20 - Réalisation de tests de faisabilité/traitabilité sur les techniques d'assainissement potentiellement applicables sur le site : traitement biologique, réduction chimique, désorption thermique et incinération.

Mesures préliminaires à l'assainissement

Les mesures préliminaires à l'assainissement visent à : i. réduire les apports d'eau de l'amont, ii. limiter les échanges avec la Sarine par des mesures de confinement ou d'isolation périphériques de la zone d'échange ; iii. pomper et traiter les eaux polluées se trouvant dans l'enceinte de confinement, de façon à en contrôler le niveau.

Les principes de ces mesures sont corrects et conduiront à limiter le flux de PCB sortant de la décharge. Pour autant, dans le détail, ces mesures soulèvent quelques remarques et commentaires.

Réduction des apports d'eau de l'amont

La solution par drain d'interception est correcte. Le Brgm préconise la recommandation suivante :

R21 - Il serait souhaitable de connaître la diminution des apports hydriques modélisés et les débits suivis en sortis de ces drains (mise en place d'un compteur).

Limitation des échanges avec la Sarine par des mesures de confinement ou d'isolation périphériques de la zone d'échange

L'implantation et les caractéristiques des palplanches sont validées en première approche. Les experts formulent la recommandation suivante :

R22 - L'étanchéité réelle des palplanches pourra être confirmée ou infirmée à l'aide de la mise en place de piézomètres en amont et en aval des ouvrages avec un suivi des variations des niveaux d'eau. Si nécessaire des essais de traçage pourront être réalisés en complément afin de valider/infirmier l'étanchéité de la paroi.

Pompage et traitement des eaux polluées se trouvant dans l'enceinte de confinement, de façon à en contrôler le niveau

Les équipements de l'installation, permettant d'assurer les étapes de traitement de l'eau, semblent adaptés à la pollution en place. Pour autant, si des pollutions métalliques devaient sortir du site, il faudrait ajouter une unité de traitement supplémentaire (résine échangeuse d'ion ou décantation). Le Brgm recommande donc :

R23 - La mise en place d'une résine échangeuse d'ion ou d'une unité de floculation/décantation ou de toute autre unité de traitement permettant de gérer les dépassements potentiels de teneurs en métaux/métalloïdes.

8.6. INVESTIGATIONS DU MILIEU AQUATIQUE (EAUX SUPERFICIELLES, SEDIMENTS, BIOTE)

Il faut noter que le diagnostic sur les processus de contrôle du transfert des contaminants au sein de la rivière et le lien entre l'extension de l'assainissement de la décharge et l'évolution de la contamination des poissons et des sédiments ne faisaient pas partie du mandat des

bureaux d'études. Par ailleurs, le programme analytique des poissons avait été établi dans le but de vérifier la conformité au droit alimentaire. De plus, les analyses des sédiments avaient pour but de vérifier l'évolution de la contamination à des endroits donnés et n'avaient pas pour but de caractériser le transfert trophique et les effets de l'assainissement. Notons aussi qu'il n'existe pas en Suisse de méthodologie de prélèvements de sédiments et d'analyses pour les sédiments.

8.6.1. Bilan général

Les caractérisations réalisées pour diagnostiquer la qualité du milieu aquatique de la Sarine, de ses affluents ainsi que des lacs de Pérolles et Schiffenen, représentent un travail important et ont permis d'établir avec certitude :

- L'existence d'une source active de PCB pour le milieu aquatique que constitue l'ancienne décharge de La Pila,
- Un impact très significatif de cette source sur la faune aquatique,
- La dissémination au moins jusqu'à l'aval du lac de Schiffenen de ces contaminants.

Les données recueillies demeurent toutefois insuffisantes pour établir :

- Le stock de polluants réellement présent dans la rivière et sa répartition spatiale dans les 3 dimensions de l'espace,
- Les processus responsables du transfert des polluants vers la faune piscicole et au sein même de la rivière.

Ces lacunes rendent difficile d'une part, la définition d'une valeur seuil, objectif d'assainissement des sédiments, et d'autre part, l'établissement d'un plan de gestion, qui doit permettre d'optimiser les moyens à mettre en œuvre pour atteindre les objectifs d'assainissement définis pour chaque portion de rivière.

8.6.2. Recommandations

Pour avancer sur ces points, les recommandations suivantes sont proposées (numérotées de R24 à R30)

Retraitement des données disponibles et compléments d'analyse

R24 - **Regrouper les données acquises** en les traitant de manière systématique (même méthode d'exploitation), en cartographiant les paramètres disponibles, si possible, à l'aide d'un système d'information géographique, et en les croisant, avec les données issues de l'étude historique (données bathymétriques, sources avérées d'effluents dans la rivière, évolution des débits...).

R25 - Si les échantillons prélevés aux cours des études précédentes sont encore disponibles, **compléter les caractérisations par la mesure du COT et de la granulométrie**, et rechercher d'éventuelles corrélations entre ces paramètres et les teneurs en PCB. Il serait particulièrement pertinent de réaliser ces compléments de caractérisations sur les échantillons issus des carottes du lac de Schiffenen.

Il s'agit donc de mieux exploiter les informations déjà acquises en vue d'établir **une stratégie d'échantillonnage et un protocole de caractérisation optimisé**, voire d'établir **des hypothèses de fonctionnement** que l'on cherchera à vérifier au cours des futures campagnes de caractérisation (vérifier par exemple le rôle du compartiment organique).

Acquisition de nouvelles données sédiments

R26 - En lien avec le paragraphe ci-dessus, dérouler une nouvelle campagne de caractérisation des sédiments de l'ensemble de la zone d'étude après définition d'une **stratégie de prélèvement**.

Les grandes lignes pour la préparation de cette campagne ont été présentées.

Acquisition de données sur le compartiment « organique »

R27 - Compte-tenu du contexte hydro-sédimentologique de la Sarine et l'existence d'une source active de PCB, il est recommandé des prélèvements spécifiques des organismes vivants se développant sur le lit de la rivière (biofilms) et notamment en surface des galets, afin de mieux quantifier le rôle de ce compartiment sur le flux de PCB dans le système aquatique.

Ces caractérisations, notamment pour le biofilm, peuvent demander des protocoles d'échantillonnage et d'analyse originaux¹².

Si les résultats montrent un rôle significatif de ce compartiment pour le piégeage des PCB, il sera indispensable de quantifier le stock présent dans la rivière.

Standardisation des protocoles d'échantillonnage des poissons et validation des modèles de transfert vers le biote

Concernant la caractérisation des processus de transfert vers la faune piscicole, il est recommandé de :

R28 - Standardiser les protocoles d'échantillonnage et analyses biométriques des poissons.

R29 - Adapter le modèle statistique de Lopes et al. (2011) au contexte de la Sarine dans le but i) de préciser le niveau de contamination à ne pas dépasser dans les sédiments pour respecter la norme sanitaire (partie aval), ii) d'estimer les tendances.

¹² Par exemple, plonger directement les galets dans un solvant pour en extraire les PCB.

R30 - Procéder à une nouvelle campagne de prélèvement des poissons en tenant compte des recommandations 28 et 29.

Il est préconisé de sélectionner un nombre réduit d'espèces (par exemple barbeau, brème et truite, en vérifiant que ce sont bien les espèces les plus abondantes), d'échantillonner des poissons individuels¹³, de documenter leur taille, leur masse, leur genre, et leur âge, par scalimétrie. Les données sur des « pools » sont difficiles à exploiter : même si on sélectionne des tailles rigoureusement homogènes dans la constitution des lots, il restera une certaine variabilité.

Outre les PCBs, le taux d'humidité, le taux de lipides, les données biométriques courantes (taille et masse) et les rapports isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) doivent être systématiquement rapportés. Les rapports isotopiques doivent aussi être déterminés dans des espèces d'invertébrés constituant la ligne de base pour le $\delta^{15}\text{N}$, en plusieurs endroits. Pour les tronçons où l'exposition au sédiment n'est probablement pas le facteur déterminant de la contamination des poissons, l'étude des rapports isotopiques des poissons et de leurs proies permettra de mieux comprendre le processus de contamination.

Les tendances dans les poissons pourraient être étudiées à partir des tendances des sédiments s'il est vérifié que le modèle du Rhône, dont les variables prédictives sont la taille, la proportion de carbone détritique dans la diète, et la concentration maximale d'exposition aux PCB pendant leur vie, est valide dans le cas de la Sarine.

¹³ C'est apparemment le cas dans les campagnes les plus récentes

9. Références bibliographiques

AFSSA - Appui scientifique et technique de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des aliments relative au plan d'échantillonnage national des PCB dans les poissons de rivière : proposition de méthodologie. 2008, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), Maisons-alfort

Agence de l'Eau - Guide Méthodologique – Evaluation Détaillée des Risques liés à la gestion des sédiments et aux opérations de curage – Santé humaine, ressource en eau. 2000, 148 p. http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/etude_11.pdf

Agence de l'Eau - Guide Méthodologique – Caractérisation des sédiments. 2002, 406 p. http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/etude_12.pdf

Agence de l'Eau – Le prélèvement d'échantillons en rivière – Technique d'échantillonnage en vue d'analyse physico-chimiques. 2006, 134 p. ISBN 2-916869-00-X http://www.eau-loire-bretagne.fr/espace_documentaire/documents_en_ligne/guides_milieux_aquatiques/Guide_pr_elevement.pdf/

Alary, C. - Migration des polluants métalliques et organiques à l'échelle d'un sous-bassin hydraulique. 2001, FEDER Research - Rapport du Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués 01/23, pp.1–27.

Babut M, Lopes C, Pradelle S, Persat H, Badot P-M, BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France. 2012, J Soils Sediments 12 (2):241-251.

Babut M, Miège C, Contamination des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles - Synthèse des données disponibles. 2007, Cemagref, Lyon

Baker JE, Eisenreich SJ, PCBs and PAHs as tracers of particulate dynamics in large lakes. 1989, Journal of Great Lakes Research 15 (1):84-103

Berglund O, Larsson P, Ewald G, Okla L, Influence of trophic status on PCB distribution in lake sediments and biota. 2001, Environmental Pollution 113 (2):199-210

Blessing, M., Schmidt, T.C., Dinkel, R., Haderlein, S.B., 2009. Delineation of Multiple Chlorinated Ethene Sources in an Industrialized Area-A Forensic Field Study Using. Environmental Science & Technology 43, 2701-2707.

Davila B., Whitford K.W., Saylor E.S., 1993, "Technology Alternatives for the Remediation of PCB-Contaminated Soil and Sediment", EPA Engineering Issue.

Dewaele P.J., Fleming I.R. et Coulter S. (2011) - Waste excavation and screening for reclamation and re-engineering of a municipal landfill site. Proceedings Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 3 - 7 October 2011.

Environnement Canada - Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime Volume 1 : Directives de planification. 2002, Direction de la Protection de l'environnement, Région du Québec, Montréal, Québec, 92 p.

Hofstetter, T.B., Berg, M., 2011. Assessing transformation processes of organic contaminants by compound-specific stable isotope analysis. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 30, 618-627.

Hyman M et Dupont R.R. (2001) - *Groundwater and Soil Remediation, Process Design and Cost Estimating of Proven technologies*, ASCE Press, Reston, Virginie, 534 p.

Kastanek F. et Kastanek P, 2005. Combined decontamination processes for wastes containing PCBs, *Journal of Hazardous Materials B117* (2005):185–205.

Li X.-F., Cullen W.R., Reimer K.J. – In Situ extraction/preconcentration of PCBs and PAHs from aqueous samples using polytetrafluoroethylene tubing, 2002, *The Analyst*, 127, 730-734.

Lopes C, Perga ME, Peretti A, Roger M-C, Persat H, Babut M, Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? 2011, *Chemosphere* 85 (3):502-508

Lopes C, Persat H, Babut M, Transfer of PCBs from bottom sediment to freshwater river fish species: a food-web modelling approach in the Rhône River (France) in support of sediment management. 2012, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 81, 17-26

Meckenstock, R.U., Morasch, B., Griebler, C., Richnow, H.H., 2004. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 75, 215-255.

NF ISO 11271 Qualité du sol - Détermination du potentiel d'oxydoréduction - Méthode de terrain.

NF ISO 11464 Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques.

NF EN ISO 5667-3 Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.

NF EN ISO 5667-15 Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 15 : Lignes directrices générales pour la préservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments.

ISO 5667-12 Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 12 : Guide général pour l'échantillonnage des sédiments.

ISO 5667-17 Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 17 : Lignes directrices pour l'échantillonnage des sédiments en suspension.

Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U., Haderlein, S.B., 2004. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 283-300.

Schneider AR, Porter ET, Baker JE, Polychlorinated Biphenyl Release from Resuspended Hudson River Sediment. **2007**, *Environmental Science and Technology* 41 (4):1097-1103

VNF – Guide dragage. 2008, Voies Navigables de France, Division Qualité, Sécurité, Eau et Environnement, 78 p.

Wang H., Kostel J.A., St. Amand A.L. Gray K.M. 2. The response of a laboratory stream system to PCB exposure : study of periphytic and sediment accumulation patterns, **1999**, Water Research, 33, 3749-3761.

Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namies´nik J., Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error, **2005**, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382, 1389-1397.

Annexe 1

Revue bibliographique et retour d'expérience relatif à l'assainissement des PCB

1. PRESELECTION DES TECHNIQUES POTENTIELLEMENT APPLICABLES

1.1 PRESELECTION MATRICES POLLUANTS/TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

Le Tableau 1 suivant présente par milieu les matrices de possibilités d'application des techniques de réhabilitation par milieu concerné pour les polluants organiques.

Réhabilitation potentielle	Milieu concerné	COV	Hydrocarbures halogénés	Hydrocarbures non halogénés	HAP	PCB	Dioxines et furannes	Pesticides herbicides
Confinement								
Confinement – couverture	S	+	+	+	+	+	+	+
Confinement hydraulique	W	+	+	+	+	+	+	+
Confinement vertical	S, W	+	+	+	+	+	+	+
Excavation et enfouissement	S	+	+	+	+	+	+	+
Procédés biologiques								
Atténuation naturelle	W	+	+	+	+	-	-	+
Biotertre	S	+	-	+	+	-	-	+
Bioventing	S	+	+	+	+	-	-	-
Biosparging	S, W	+	+	+	+	-	-	+
Landfarming	S	+	-	+	+	-	-	+
Traitement sous forme de boue	S	+	+	+	+	-	?	+
Andain	S	+	-	+	+	-	-	+
Procédés chimiques								
Oxydation chimique	S, W	+	+	+	+	-	-	+
Déhalogenation chimique	S	+	+	-	-	+	+	-
Lavage chimique	S	+	+	+	+	-	-	-
Extraction par solvants	S	+	+	+	+	+	+	+
Amendements en surface	S	-	-	-	-	-	-	-
Procédés physiques								
Extraction multiphase	S, W	+	+	+	-	-	-	-
Air sparging	W	+	+	+	-	-	-	-
Venting	S	+	+	+	-	-	-	-
Barrière perméable réactive	W	+	+	+	+	+	+	+
Lavage	S	-	+	+	+	+	-	+
Procédés de solidification et de stabilisation								
Liants hydrauliques (ciment...)	S	-	-	?	+	+	+	?
Vitrification	S	+	+	+	+	+	+	+
Procédés thermiques								
Incinération	S	+	+	+	+	+	+	+
Désorption thermique	S	+	+	+	+	+	-	+

+ : envisageable ; - : non envisageable ; S : zone non saturée et sédiments ; W : zone saturée et eaux superficielles, en rouge les techniques potentiellement applicable dans le cas présent

Tableau 1 : Matrice de possibilité de réhabilitation pour les polluants organiques (d'après UK-Environment Agency, 2004)

Cette matrice est basée sur les comportements des polluants (volatilité, solubilité, biodégradabilité..) dont on peut tirer parti pour mettre en place telle ou telle technique de dépollution.

Cette approche permet de réaliser un précriblage des techniques potentiellement applicables aux PCB. Elle ne tient pas compte des caractéristiques des sols (matière organiques, accessibilité...) ni des caractéristiques plus fines des polluants. L'étude bibliographique ci-après a pour but d'intégrer la prise en compte de ces caractéristiques afin de déterminer la meilleure technique disponible.

1.2 PRESELECTION : FACTEURS LIMITANTS A PRENDRE EN COMPTE

Le Tableau 2 ci-dessous présente les facteurs limitant pour les principales techniques applicables aux PCB.

Limitations	incinération	désorption thermique	déhalogénéation chimique	extraction par solvant	lavage	solidification/stabilisation	bioremédiation
Forte teneur en humidité affecte négativement le traitement	◇	◇	◇			◇	
Les PCBs doivent être détruits pas un autre procédé		◇		◇	◇		
Produit d'autres résidus qui doivent être traités ou évacués	◇		◇	◇	◇		
Sensible à la taille des particules, à la teneur en argile, et/ou pH		◇	◇	◇	◇	◇	◇
Pas de preuves que le procédé traite tous les congénères			◇			◇	◇
sensible aux co-contaminants	◇		◇			◇	◇
Les effluents gazeux doivent être traités	◇	◇	◇				
Souvent soumis à une opinion publique négative	◇	◇					
Potentiellement affecté par des températures ambiantes extrêmes				◇	•	◇	
Difficulté pour mesurer l'efficacité du traitement						◇	◇
Une surveillance à long terme est requise pour un traitement on site						◇	◇

Tableau 2 : Facteurs limitants des techniques de dépollution potentiellement applicables aux PCB
(adapté de Davila.B et al., 1993)

1.3 PRESELECTION : ESTIMATION DES COÛTS DES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

Davila *et al.*, dans leur étude sur les techniques de dépollution datant malheureusement de 1993 ont donné une évaluation des coûts de dépollution pour les techniques les plus couramment appliquées sur les PCB (Tableau 3). A cette date, aucune donnée n'était disponible pour la bioremédiation.

Technique	Fourchette basse	Fourchette haute
Incinération	280	1000
Désorption thermique	90	380
Déhalogénéation chimique	225	580
Extraction par solvant	110	540
Lavage des sols	60	230
Solidification/stabilisation	50	310
Vitrification	100	1000

Tableau 3 : Estimation des coûts de dépollution pour le traitement des sols contaminés en PCB en \$/ton (d'après Davila et al., 1993)

1.4 DESTOCKAGE (LANDFILL MINING)

Préalablement aux opérations de dépollution, des opérations de Landfill Mining devront être réalisées. Le landfill mining consiste en l'excavation des anciennes décharges et le tri des déchets qui y ont été déposés pour récupérer des matériaux qui seront soit réutilisés sur le site, soit valorisés en tant que matériaux ou combustibles.

Diverses raisons motivent le landfill mining :

- Gagner du vide de fouille,
- Récupérer des matériaux recyclables,
- Assainir un site (tri des matériaux).

L'étude de faisabilité d'une telle opération doit comporter:

- **un volet dimensionnel** : cubage et dimensionnement du massif de déchets à déstocker ;
- **un volet faisabilité de l'excavation et du tri** : types de moyens à mettre en œuvre et moyens financiers correspondants, planification et organisation du déstockage avec maîtrise des impacts;
- **un volet devenir des matériaux excavés et triés** : pourcentage en volume.

Un criblage des déchets sera nécessaire lors de leur évacuation afin de séparer les différents déchets en présence. Le criblage de ces déchets permettra de séparer les fractions grossières (>70 mm), les moyennes (40-70 mm) et les fines (0-40mm) et ensuite de les classer selon les différentes catégories.

Lors de l'évacuation, il conviendra de prendre en considération toutes les mesures nécessaires à la gestion des risques, que ce soient au niveau des odeurs par la mise en place d'un canon de pulvérisation de produits neutralisant par exemple (GTA, 2010) ou au niveau des fuites potentielles de biogaz ou de H₂S par la mise en place d'un détecteur (GTA, 2010).

2. RETOUR D'EXPERIENCE DE DEPOLLUTION DE PCB

Une analyse bibliographique a été réalisée sur les techniques de dépollution appliquées sur les PCB, polluants difficilement biodégradables et fortement persistants dans l'environnement, que ce soit à l'échelle réelle/industrielle, pilote ou de laboratoire.

La liste des techniques présentée est non-exhaustive et la recherche s'est focalisée sur les techniques de remédiation des PCB approuvées et reconnues par des organismes internationaux comme l'UNEP (Programme Environnement des Nations Unies).

2.1 BIOREMEDIATION

2.1.1 Rappel

Les PCB comprennent deux cycles benzéniques reliés au niveau du carbone C-1 (Wiegel et Wu, 2000). Chaque noyau benzénique peut avoir jusqu'à 5 substituants chlorés dans les positions ortho, méta ou para.

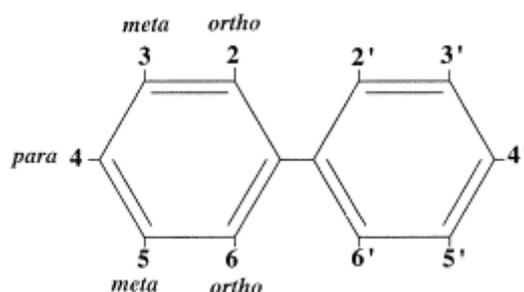


Figure 1 : Molécule de biphenyle (Wiegel and Wu, 2000).

La famille des PCB appartient aux composés organochlorés polycycliques et regroupe 209 molécules (ou congénères). Chaque congénère se distingue par leur arrangement structurel (Bedard, 2003). Chaque espèce présente des propriétés chimiques uniques (Bedard et May, 1996).

Une revue bibliographique récente a été menée par Seeger *et al.* en 2010 sur la dégradation bactérienne des PCB. Cette revue bibliographique montre que les bactéries aérobies et anaérobies sont capables de biotransformer des PCB.

2.1.2 Mécanismes mis en jeu

Déchloration anaérobie réductrice

En général, la déchloration réductrice microbienne des PCB supprime les chlores méta et para des congénères fortement chlorés (Wiegel et Wu, 2000). Il y a huit voies principales de déchloration connues à ce jour (Bedard, 2003). Le tableau 4 ci-dessous montre les procédés connus de déchloration microbienne.

La déchloration la plus courante se produit lorsque le procédé M fonctionne en combinaison avec le processus Q (Bedard, 2003).

Dechlorination Pathway	Chlorines Removed
M	Flanked and unflanked <i>meta</i>
Q	Flanked and unflanked <i>para, meta</i> of 2,3-
H'	Flanked <i>para, meta</i> of 2,3- and 2,3,4-
H	Flanked <i>para, doubly flanked meta</i>
P	Flanked <i>para</i>
N	Flanked <i>meta</i>
LP	Flanked and unflanked <i>para</i>
T	Flanked <i>meta</i> of 2,3,4,5- in hepta- and octachlorobiphenyls

Tableau 4 : Processus de déchloration microbienne des PCB (Wiegel and Wu, 2000)

La déchloration des PCB en ortho a également été décrite (Figure 3 ci-dessous). Les souches bactériennes appartenant à *Dehalococcoides* et genres *Dehalobium* ont été associées à une déhalogénéation des PCB (Cutter *et al*, 2001; Wiegel et Wu, 2000; Fennell *et al*, 2004).

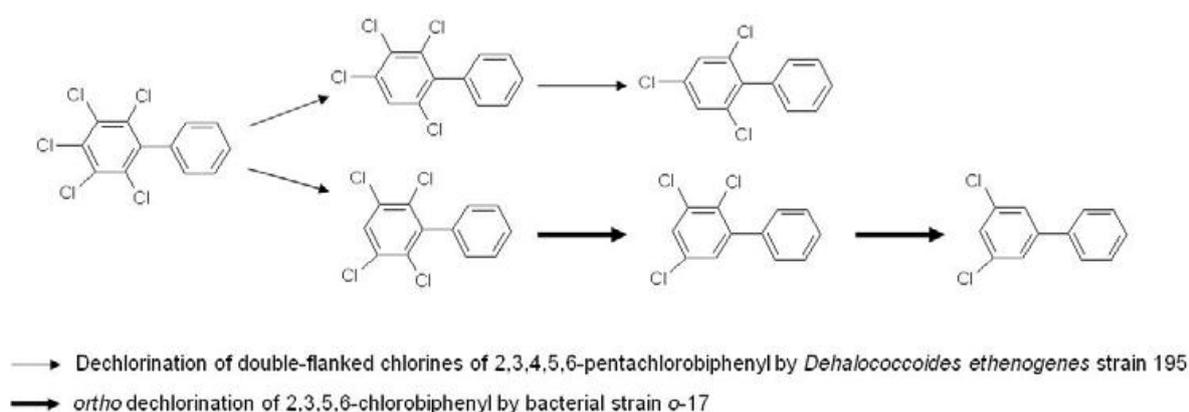


Figure 2 : Déhalogénéation réductrice des PCB par les bactéries. La déhalogénéation du pentachlorobiphényle par des bactéries anaérobies est illustrée (Pieper et Seeger, 2008).

• Etudes sur le génome

L'analyse des génomes des bactéries a augmenté la connaissance sur leur capacité métabolique et leur adaptation aux conditions stressantes. Les génomes des souches dégradant les PCB *xenovorans* LB400 B. (Chain *et al*, 2006) et *R. jostii* RHA1 (McLeod *et al*, 2006) ont été séquencés.

Les analyses du génome et du protéome de défense contre les PCB dans la souche LB400 a montré l'induction des molécules chaperons DnaK et GroEL pendant la dégradation du biphenyle (Agulló *et al*, 2007) et de DnaK et HtpG par le 4-CBA, un métabolite final de la voie supérieure du biphenyle (Martinez *et al*, 2007). Par conséquent, l'exposition à ces composés constitue des conditions stressantes pour cette bactérie. Fait intéressant, la souche LB400 a le potentiel de synthétiser et de dégrader les polyhydroxycarboxylates (Chain *et al*, 2006). Il a été rapporté que la dégradation de ces polymères augmente la survie des bactéries dans des conditions stressantes.

• Analyse des populations déchlorantes

La caractérisation des micro-organismes anaérobies responsables de la déchloration des PCB est primordiale pour dimensionner une technique de bioremédiation. La réduction de PCB est connue pour se produire comme un processus cométabolique et un mécanisme de déhalorespiration (Abraham *et al.*, 2002).

Chang *et al.* (1998) ont montré que la déchloration est plus efficace dans des conditions méthanogènes > conditions sulfato-réductrices > conditions dénitrifiantes. La biotransformation a alors lieu dans l'ordre suivant : HCB > pentachlorobenzène (PCB) > 1,2,3,5-tétrachlorobenzène (TeCB) > 1,3,5-TCB + 1,2,4-TCB > 1,3-dichlorobenzène (DCB).

Les méthanogènes et les réducteurs de sulfate sont largement responsables des voies de déchloration H, M et Q (Bedard, 2003). Les réducteurs de sulfate sporulés sont les plus importants, essentiellement pour la déchloration dans le processus Q (Zwiernik *et al.*, 1998). En outre, Fava rapporte que les réducteurs de sulfate sont nécessaires pour la déchloration M (Fava *et al.*, 2003a). La déchloration M ne se produit pas lors de la présence de molybdate, un inhibiteur de bactéries réductrices de sulfate (Fava *et al.*, 2003a). Les bactéries réductrices de sulfate sont donc responsables de la déchloration C, le processus de déchloration le plus prolifique trouvé dans des sédiments contaminés.

Brahushi *et al.* (2004) démontrent que les réducteurs de nitrate et de sulfate sont les microorganismes impliqués dans la déchloration des PCB. Cette hypothèse est affirmée par le fait qu'en présence de bactéries méthanogènes, la déchloration du HCB est retardé de manière significative. Cette affirmation confirme les résultats déjà démontrés par Holliger *et al.* (1992), Rosenbrock *et al.* (1997) et Adrian *et al.* (1998).

• Identification de deux organismes déchlorants

Malgré des années de recherche et de nombreuses pistes prometteuses, peu de références existent à l'échelle industrielle de bioremédiation de sols pollués par les PCB. Un système de bioremédiation séquentielle aérobie / anaérobie fait preuve d'un énorme potentiel à l'échelle du laboratoire. Les cultures déchlorantes o-17 et DF-1 ont été identifiées (Wu *et al.*, 2002).

Dans les sédiments, les bactéries o-17 réduisent les congénères 2,3,5,6 - et 2,3,5-chlorobiphényles en 3,5-chlorobiphényle (Cutter *et al.*, 2001). Les bactéries o-17 voient leur croissance fortement dépendante de la présence en 2,3, 5, 6-tétrachlorobiphényle (Cutter *et al.*, 2001). La position ortho étant notoirement résistante à la déchloration réductrice, la découverte de l'o-17 constitue une percée majeure. La bactérie o-17 est génétiquement le plus semblable à *Dehalococcoides*. Le fait que o-17 ressemble fortement aux seuls organismes capables de déhalorespiration est très encourageant. Malheureusement, l'origine estuarienne de l'o-17 limite sa compatibilité avec les conditions environnementales des sols et des sédiments. Une telle activité de déchloration spécifique au site est peu probable d'évoluer vers une solution corrective universelle.

Wu *et al.* (2002) ont découvert un autre organisme dont la croissance est liée à la déchloration réductrice des PCB. La bactérie DF-1 peut retirer le chlore en méta de 2,3,4-chlorobiphényle et de 2,3,4,6-chlorobiphényle, et le chlore para du 3,4,5-chlorobiphényle et du 2,3,4,5-chlorobiphényle (Wu *et al.*, 2002).

Dégradation aérobie

La biodégradation des PCB par les bactéries aérobies a été largement étudiée (Borga *et al.*, 1999). Cependant, seul les PCB légèrement chlorés (< quatre atomes de chlore) sont concernés par ce type de traitement. Les PCB avec 5 chlores et plus sont bioréfractaires à la

biodégradation aérobie. Les résultats de la dégradation aérobie sont peu probants et ne sont pas développés dans cette revue bibliographique, seule la voie de dégradation principale est présentée ci-après.

Diverses bactéries aérobies capables d'oxyder les PCB ont été rapportées (Pieper et Seeger, 2008). Les souches bactériennes de *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Comamonas*, *Cupriavidus*, *Sphingomonas*, *Acidovorax*, *Rhodococcus*, *Comamonas* et genres *Bacillus* ont été caractérisés (Furukawa et Fujihara, 2008; Seeger et Pieper, 2009). *Burkholderia xenovorans* LB400 est capable de dégrader une large gamme de PCB (Haddock *et al*, 1995; Seeger *et al*, 1995a, 1995b, 1997, 1999, 2001) et est une bactérie modèle pour la dégradation des PCB. *Rhodococcus jostii* RRS 1 est une autre bactérie ayant un potentiel de dégradation des PCB dans le sol (Seto *et al.*, 1995; Warren *et al.*, 2004; McLeod *et al.*, 2006).

La voie supérieure du biphenyle est impliquée dans la dégradation des PCB en chlorobenzoates (CBAs) et en 2-hydroxypenta-2,4-dienoates.

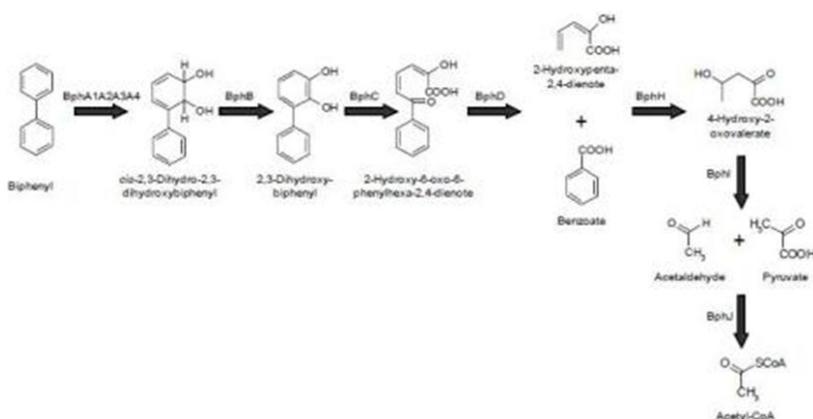


Figure 2 : Dégradation bactérienne aérobie du biphenyle (Pieper et Seeger, 2008)

2.1.3 Applications de la bioremédiation des PCB

La biostimulation de la microflore indigène et la bioaugmentation avec des micro-organismes sélectionnés sont les procédés biologiques les plus étudiés pour l'élimination des PCB dans des environnements contaminés.

Biostimulation

La déchloration réductive est liée à la présence de donneurs d'électrons dans le système. Différents donneurs d'électrons peuvent être apportés au sol, l'ajout de substrat organique et de substrat chimique est détaillé ci-après.

• Ajout de substrat organique

L'ajout de substrat organique tels que l'acétate, l'acétone, le glucose et le méthanol en tant que donneurs d'électrons a été étudié pour vérifier leur influence sur la vitesse de déchloration de l'Aroclor 1242 (300 ppm) dans des sédiments (Nies et Vogel, 1990). L'utilisation des quatre substrats séparés entraîne une déchloration significative des PCB. Au contraire, dans les expériences sans ajout de substrat aucune déchloration n'a été observée.

Les taux de conversion ont été meilleurs avec, par ordre décroissant, le méthanol, le glucose, l'acétone et l'acétate. Pour exemple, l'hexa- et le pentaCB ont été déchlorés à hauteur de 80 % en présence de glucose et acétone.

Une étude de 6 mois menée en laboratoire a testé l'efficacité du traitement des PCB par l'ajout de *Phanerochaete chrysosporium*, de biphényle, de kenaf, et de fumier de poulet pour la bioremédiation de sols contaminés aux PCB et hydrocarbures pétroliers (Borazjani *et al.*, 2005). Les concentrations de PCB pour les Aroclor 1242 et 1248 ont sensiblement diminuées pour l'ensemble des ajouts. Les concentrations initiales étaient d'environ 15 ppm et les résultats après 6 mois montrent des concentrations de l'ordre de 5 ppm (pas d'écart significatif entre les différents traitements). Les microorganismes intervenant dans la biodégradation n'ont pas été étudiés lors de cet essai. Le taux de dégradation est beaucoup moins significatif pour des congénères plus chlorés comme l'Aroclor 1260.

• Ajout de substrat chimique

Une étude en laboratoire a permis de stimuler les processus de déchloration C grâce à l'ajout de **sulfate ferreux** dans des sols contaminés aux PCB (Zwiernik *et al.*, 1998). L'ajout de sulfate de fer sature les systèmes aqueux avec du sulfate libre qui est consommé par des réducteurs de sulfate. Les réducteurs de sulfate sont favorisés sur les méthanogènes, et les populations de réducteurs de sulfate augmentent rapidement, tandis que la croissance des méthanogènes est inhibée (Zwiernik *et al.*, 1998). En premier lieu, la déchloration des PCB est inhibée car les sulfates sont accepteurs primaires d'électrons pour la respiration microbienne. Une fois que le sulfate est appauvri, la déchloration des PCB reprend et les réducteurs du sulfate attaquent les chlores para, complétant la déchloration méta plus couramment observée (Zwiernik *et al.*, 1998). La technique résulte en une déchloration C à peu près complète de l'Aroclor 1242, ce qui entraîne l'accumulation des congénères ortho substitués tels que le 2-chlorobiphényle et le 2,2' / 2,6-chloro-biphényle (Zwiernik *et al.*, 1998). Ce processus a un grand potentiel pour l'application in situ, en effet, il a été postulé que pour une tonne de sédiments, il nécessite seulement 10,6 kg de sulfate ferreux, réactif peu cher et sans danger pour l'environnement (Bedard, 2003).

L'expression des gènes cataboliques des micro-organismes dégradant les PCB est un facteur clé pour la biodégradation des PCB dans les sols contaminés. Le **biphényle** a été utilisé comme inducteur de gènes *bph* de souches dégradant les PCB (Singer *et al.*, 2003; Vasilyeva et Strijakova, 2007). Les taux de dégradation augmentent lorsque du biphényle est ajouté à la terre polluée aux PCB. La présence de biphényle, PCB non chloré, améliore la dégradation des PCB car les microorganismes qui dégradent le biphényle cométabolisent également les PCB les plus récalcitrants. Pour éviter l'utilisation de biphényle, qui peut être toxique pour les bactéries (Camara *et al.*, 2004), d'autres substrats naturels ont été appliqués pour l'induction des gènes cataboliques *bph* (Ohtsubo *et al.*, 2004; Pieper, 2005). Fait intéressant, les terpènes végétaux augmentent la dégradation des PCB dans les sols (Singer *et al.*, 2000).

Par ailleurs, l'ajout de **charbon actif** (CA) dans les sols permet d'aider les microbes à affronter la toxicité des polluants et ainsi faciliter la bioremédiation des sols. Vasilyeva *et al.* (2010) ont utilisé cette approche pour traiter un histosol et un sol alluvionnaire historiquement contaminés par les PCB (4190 et 1585 mg/kg, respectivement, principalement les congénères tri-, tétra-et pentachlorés). La concentration en PCB dans les sols non traités a diminué de 35 et 28 % respectivement dans l'histosol et le sol alluvionnaire. L'ajout de 2% et 7% de CA implique respectivement un taux de diminution des PCB de 55 à 71 %.

Certains auteurs rapportent les résultats d'une biostimulation de la déchloration des PCB par l'utilisation d'autres composés chlorés. Ces composés permettraient d'augmenter le nombre

de populations déchlorantes et d'augmenter la vitesse de traitement des PCB (Bedart *et al.*, 1996b ; Deweerd et Bedart, 1999 ; Klasson *et al.*, 1996 ; Van Dort *et al.*, 1997). Bedart *et al.* (1996b) ont alors stimulé la biodégradation de sédiments contaminés par des PCB en ajoutant du 2,5,3',4'-tetrachlorobiphenyl (25-34-CB). Le taux de conversion de l'heptaCB en pentaCB est de 83 % en 12 semaines. De même, Klasson *et al.* (1996) ont utilisé un congénère, le 2,3,6-trichlorobiphényle, pour amorcer la déchloration de sédiments contaminés aux PCB. Deweerd et Bedart (1999) ont testé la capacité des benzoates halogénés et d'autres composés aromatiques halogénés pour amorcer la déchloration des PCB dans des sédiments. De tous les benzoates halogénés testés, le 4-bromobenzoate, le 4-iodobenzoate, et le 2,5-dibromobenzoate sont les meilleurs précurseurs de la déchloration des PCB avec des taux de conversion du nonaCB en hexaCB de l'ordre respectivement de 70%, 10-50% et 10-50%. Le 2,6-dibromobiphenyl a été le stimulant le plus efficace avec un taux de conversion compris en 60 et 80%. Une autre manière de biostimuler la déchloration des PCB consiste en l'addition de bromobiphényles. Une étude sur des sédiments a montré que le dopage de ces sédiments avec le 2,6-bromobiphényle stimule la déchloration réductrice (Bedard, 2003). Un ajout de 350µM de bromobiphényle active la déchloration des PCB, entraînant une diminution de 74 % des PCB à six chlores ou plus sur une durée de un an (Bédard, 2003). L'ajout de bromobiphényle entraîne une déchloration N, ce qui donne essentiellement des tetrachlorobiphényles ortho et para substitués (Bédard, 2003). L'inconvénient de l'utilisation de composés aromatiques halogénés comme amorces, est qu'ils sont récalcitrants à la dégradation (Abraham *et al.*, 2002). Les halobenzoates sont facilement minéralisés et sont donc plus appropriés comme amorces de déchloration.

Bioaugmentation

Différentes tentatives pour bioaugmenter les cultures déchlorantes dans des sédiments ont été infructueuses (Bedard, 2003). La bioaugmentation consiste en l'inoculation de cultures indigènes dans les sédiments ou les sols (Bédard, 2003). En revanche, l'augmentation par des cultures non indigènes semble mieux fonctionner.

Le cas d'une bioaugmentation réussie en laboratoire a été rapporté. L'étude a consisté en l'ajout de bactéries méthanogènes granulaires (Natarajan *et al.*, 1996). Les granulés méthanogènes déchlorent complètement le 2,3,4,5,6-pentachlorobiphényle en biphenyl. Les granulés éliminent les chlores quel que soit leur position en présence de glucose et de méthanol (Natarajan *et al.*, 1996).

Dans une étude suivante, ces granulés méthanogènes ont été ajoutés à des sédiments contaminés par les PCB (Natarajan *et al.*, 1997). Une réduction significative des heptachlorobiphényles en trichlorobiphényles a été observée. Les produits de déchloration primaire de l'Aroclor 1242 et 1248 sont des mono-et dichlorobiphényles ortho substitués. Les sédiments de contrôle (sans l'inoculum) ont subi une très légère déchloration, illustrant le succès de la bioaugmentation. Néanmoins, les essais effectués en laboratoire ont montré un besoin d'un volume de granulés égal à 10 % du volume des sédiments traités (Bedard, 2003). Des questions demeurent quant à l'efficacité de l'inoculum sur des projets de terrain à grande échelle.

Tu *et al.* (2011) ont étudié la capacité de biodégradation des PCB par la bactérie *Sinorhizobium meliloti* dans un microcosme de sol. Le sol (200 g) a été contaminé artificiellement avec 21 congénères (400 µg/kg). La biodégradation a été observée pour le 2,4,4'-TCB. Après 6 jours, le pourcentage de biodégradation était de 77,4%. Le principal intermédiaire a été identifié comme étant l'acide 2-hydroxy-6-oxo-6-phenylhex-2,4-diénoïque (AHOPD). L'ajout de cette bactérie améliore alors considérablement la dégradation des PCB dans les sols. Cette étude suggère que *S. meliloti* est prometteuse dans la biodégradation des PCB.

Seuls quelques champignons sélectionnés ont été utilisés en aérobie pour réduire la toxicité et la quantité de PCB (Bonaventura et Johnson, 1997, Bampus *et al.*, 1987). La dégradation des PCB par les microorganismes est plus rapide pour les congénères les moins chlorés (Bokvajova et Burkhard, 1994). L'étude menée par Federici *et al.*, 2012 a montré en phase solide insaturée le potentiel du champignon *Lentinus tigrinus* (stabilisé sur des tiges de maïs) comme agent de mobilisation des PCB pour favoriser la biodégradation des PCB.

Un traitement séquentiel anaérobie/aérobie a été proposé et a montré des résultats intéressants pour le traitement des PCB dans des microcosmes de sédiments et de sols (Anid *et al.*, 1993 ; Montgomery *et al.*, 1994 ; Shannon *et al.*, 1994 ; Roberts et Julia ; 1999 ; Master *et al.*, 2002). Dans l'expérience de Montgomery *et al.*, (1994) les cultures sont incubées dans un milieu anaérobie pendant 20 semaines. Les tri-, tetra-, penta- et hexaCB ont été réduits et une augmentation en mono- et di-CB a été observée. Après 20 semaines, le milieu a été purgé avec de l'oxygène et inoculé avec des bactéries aérobies. Après 96 h d'incubation, la plupart des mono- et environ 25 % de di-CB ont été dégradés.

En 2003, l'Army Corps of Engineers a parrainé un test de biorestauration à échelle réelle sur des sols contaminés par les PCB (Mikszewski, 2004). Le projet avait pour objectif de minéraliser un mélange d'Aroclor 1242/1248 grâce à un traitement séquentiel anaérobie / aérobie. Les chercheurs ont conçu le système d'assainissement avec l'hypothèse que la déchloration réductrice anaérobie permettrait de réduire le degré de chloration à des niveaux suffisamment bas pour permettre une oxydation aérobie de la molécule de biphényle. Malheureusement, les tentatives pour stimuler la déchloration réductrice ont été infructueuses dans le délai de 6 mois imparti à l'essai (Mikszewski, 2004). Ce projet met en évidence les lacunes de la déchloration réductrice anaérobie comme processus d'élimination des PCB dans les sols et les sédiments. Une déchloration importante peut prendre plusieurs années dans des conditions optimales (Mikszewski, 2004). Le délai de six mois a été très déraisonnable. En dehors des contraintes de temps, la biodisponibilité limitée des PCB inhibe fortement la déchloration réductrice. Les PCB sont souvent étroitement liés aux particules du sol et les sédiments, les rendant résistants aux enzymes déchlorantes (Mikszewski, 2004). En outre, il est très difficile d'établir et stimuler les organismes responsable de la déchloration des PCB.

Facteurs influençant l'efficacité de traitement

La bioremédiation des PCB, dans les sols ou les sédiments, est limitée par un certain nombre de facteurs (Seeger *et al.*, 2010) : disponibilité des PCB, répartition catabolique incomplète, faible expression des gènes cataboliques, et toxicité des PCB et de leurs intermédiaires métaboliques (Camara *et al.*, 2004; Ohtsubo *et al.*, 2004 ; Agulló *et al.*, 2007; Vasilyeva et Strijakova, 2007; Pieper et Seeger, 2008).

La bioremédiation des sols contaminés aux PCB est une tâche difficile en raison de la structure et du niveau de chloration et se fait principalement par voie co-métabolique (Raloff, 1987, Abramowicz, 1995, Fernandez *et al.*, 1999, Smith *et al.*, 1999).

La dégradation des Aroclor 1242, 1254 et 1260 a été évaluée avec différents niveaux de nutriments et l'ajout de *white rot fungus* (*Phanerochaete chrysosporium*) (Yadav *et al.*, 1995). Les résultats ont montré que les Aroclor 1242 étaient dégradés de 56 à 60% peu importe le support et le contenu en éléments nutritifs. Les données ont également montré que *Phanerochaete chrysosporium* est capable de transformer une variété de congénères avec des degrés divers et des positions de substitutions de chlore. Les congénères avec des substitutions ortho, méta et / ou para étaient dégradés. *Phanerochaete chrysosporium* a également montré une dégradation substantielle de l'Aroclor 1260. Cette étude a conclu que le **nombre et la position des atomes de chlore, ainsi que la durée d'incubation**, influence le taux de dégradation.

Les bactéries autochtones dégradant les PCB ne sont généralement pas capables de dégrader les chlorobenzoates (CBAs) (Blasco *et al.*, 1995; Martinez *et al.*, 2007). La dégradation secondaire des CBAs par des microorganismes présents dans l'environnement peut indirectement résulter dans l'accumulation de métabolites toxiques tels que l'antibiotique protoanémone (Blasco *et al.*, 1995, 1997; Skiba *et al.*, 2002), diminuant la dégradation des PCB. L'utilisation d'un consortium microbien de bactéries dégradant les PCB et de bactéries minéralisant les CBAs a augmenté la bioremédiation des PCB (Ohtsubo *et al.*, 2004; Pieper, 2005). De plus, le développement de biocatalyseurs pour la dégradation des PCB a été rapporté. Des souches bactériennes avec des capacités de dégradation de PCB élevée ont été développées (Rodriguez *et al.*, 2006; Wittich et Wolff, 2007; Saavedra *et al.*, 2010). La souche bactérienne génétiquement modifiée *C. necator* JMS34 permet de minéraliser les PCB grâce à des nouvelles capacités cataboliques. Il convient de noter que la souche recombinante JMS34 minéralise les PCB sans accumulation de CBAs (Saavedra *et al.*, 2010). Dans les essais de bioremédiation, la souche JMS34 dégrade efficacement les sols contaminés par les PCB. La connaissance des processus cataboliques et l'analyse des activités enzymatiques impliquées dans la dégradation des PCB sont cruciales pour éviter l'accumulation de métabolites toxiques et d'optimiser les processus de biorestauration des PCB.

Le **temps de contact** entre le sol contaminé et les PCB est aussi un paramètre clé à prendre en compte dans le cadre d'une bioremédiation. Kuipers *et al.* (2003) ont étudié les effets du temps de contact sur la bioremédiation des PCB. Pour cela, la déchloration de deux sols contaminés (un sol « frais » pour lequel le temps de contact entre le polluant et le sol est limité et un sol « vieilli » pour lequel le temps de contact entre le polluant et le sol est ancien) a été comparée. Les sols, initialement aérobies, ont été inoculés avec des sédiments anaérobies de manière à obtenir des conditions méthanogènes. Les sols sont ensuite inoculés avec une population microbienne déchlorante et incubés pour une durée de 8 semaines. Les résultats ont montré que le nombre moyen de substituants chlorés par la molécule de biphenyle a été réduit biologiquement de 6.6 à 5.1 et de 6.2 à 4.5 pour les sols vieillis et non vieillis respectivement. L'élimination des hexa- et heptachlorobiphényles (CB), congénères majoritairement présents, est plus importante dans les sols frais que dans les sols vieillis. De même, la formation des produits de déchloration 2,2',4,4'- et 2,2',4,6'-tetraCB est aussi plus significative dans les sols frais.

Dans le but d'améliorer la biodisponibilité des PCB dans les sols âgés, Fava *et al.* (2002) ont démontré les effets bénéfiques de la Randomly-methylated- β -cyclodextrine (RAMEB). Deux sols âgés contenant initialement 890 et 8 500 mg/kg de PCB ont été traités biologiquement (sous forme de boue et en phase solide) en présence de RAMEB à 0, 0.5, 1.0 et 3.0 % w/w. Les résultats ont montré que la RAMEB améliore considérablement la biodisponibilité (de 30 à 50%) et la dégradation biologique (de 15 à 55%) des PCB dans les sols. Les effets de la RAMEB sont dépendant des concentrations auxquelles celles-ci sont appliquées. La RAMEB améliore la biodégradation des PCB en augmentant à la fois la biodisponibilité des PCB et la disponibilité des bactéries biodégradantes dans les microcosmes. La RAMEB est présentée ici comme un agent de choix pour favoriser le traitement par biodégradation des PCB.

Autres traitements biologiques

L'étude menée par Borja *et al.* (2006) a testé l'utilisation de **biofilms** pour la biodégradation des PCB. Le biofilm utilisé a été développé sur des particules de ciment modifiées en utilisant une culture microbienne mixte isolée à partir d'un sol contaminé aux PCB. Le biofilm formé a d'abord été acclimaté aux PCB par l'alimentation du réacteur en alternance avec le biphenyle et les PCB. Le biofilm acclimaté a été testé sur de l'eau contaminée par les PCB (Aroclor 1260). Les rendements sont de l'ordre de 95 % après 5 jours. Les auteurs ont

constaté que le pH du milieu diminue. Cette diminution du pH s'explique par la formation des produits intermédiaires tels que l'acide chlorobenzoïque.

En 2002, le Royal Military College (Canada) a réalisé une étude pour évaluer la faisabilité d'un traitement de sol contaminé aux PCB par phytoremédiation (EPA, 2010). En premier lieu, une étude de traitabilité a été menée pour déterminer la capture des PCB par la citrouille (*Cucurbita pepo cv. Howden*), la fétuque (*Festuca Arundinacea*) et l'herbe. Les concentrations initiales qui ont été utilisées varient de 27,5 à 3 050 µg/g. Les concentrations retrouvées dans les racines varient de 440 à 1 200 µg/g, l'herbe montrant une meilleure capture des PCB. Suite à ces résultats, une étude a été menée sur le terrain. Les résultats ont montré une meilleure capture des PCB par les végétaux. Une étude à échelle réelle a montré que pour un sol contaminé avec 21 ppm de PCB, les concentrations dans les tiges et les feuilles s'élèvent à hauteur de 3,9 à 11 ppm. Une capture importante est observée néanmoins, aucune différence notable sur la concentration des PCB dans le sol n'a été révélée. Un projet a été mené sur un site présentant des teneurs en PCB dans les sols de l'ordre de 225 ppm (EPA, 2010). Le projet a démontré que les concentrations de PCB ont diminué de plus de 90% en 2 ans, en présence de mûriers et d'herbes. En 2001, la phytoremédiation a été utilisée pour évaluer les performances de la technologie (EPA, 2010). Dans cette démonstration, quatre traitements différents ont été évalués pour traiter les sols contaminés par les PCB : trois à base de plantes (maïs, saule et végétation naturelle) et un traitement à base de microbes. Les concentrations initiales de PCB dans les sols des parcelles d'essai varient de 2,0 à 3,6 mg / kg. A la fin de la démonstration, les résultats définitifs ont indiqué qu'aucun des traitements n'a permis l'obtention d'une concentration finale moyenne de PCB inférieure à 1 ppm.

La rhizoremédiation a également été utilisée pour l'élimination des PCB (Vasilyeva et Strijakova, 2007; Macková *et al.*, 2009). Certaines plantes améliorent la dégradation in situ des PCB (Villacieros *et al.*, 2005). L'augmentation de l'activité des souches dégradant les PCB dans la rhizosphère est associée à la présence d'inducteurs de gènes codant pour les enzymes de dégradation des PCB dans les exsudats racinaires (flavonoïdes, par exemple) (Narasimhan *et al.*, 2003; Leigh *et al.*, 2006; Macková *et al.*, 2007).

2.2 TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques sont principalement utilisés sur des produits purs (anciens stocks de POPs) et compte-tenu de leur consommation énergétique importante et de leurs propriétés destructrices (qualité des sols), ces techniques ne sont pas adaptées à des contaminations diffuses.

2.2.1 Incinération

L'incinération est une technique qui est appliquée principalement pour le traitement des résidus purs (stocks de PCB, terres impactées au niveau des usines de production) ainsi que sur des terres impactées par des contaminants multiples. L'incinération conduit à la destruction quasi-totale des polluants et de son support (terre en l'occurrence) par chauffage à plus de 850°C. Il existe des incinérateurs mobiles permettant le traitement sur site après excavation, évitant ainsi le transport des terres polluées. De nombreuses références existent sur les PCB. Des rendements épuratoires de 99,9999% ont été enregistrés pour les PCB (UNEP, 2001).

En novembre 1989, une unité d'incinération à l'échelle pilote a été testée (programme SITE, au Demode Road Superfund Site, Davila *et al.*, 1993). Les sols présentaient initialement

une teneur en PCB de 290 à 3000 ppm. Les sols ont été préalablement criblés afin de retirer les débris supérieurs à 2,5 cm. Le système a consisté en une première chambre de combustion où des tiges électriques de chauffage à infrarouge chauffent les déchets et en une deuxième chambre de combustion où une flamme au propane est utilisée pour détruire les PCB résiduels. La concentration finale en PCB dans les cendres varie de 0,003 à 3,96 ppm.

L'incinération pose le problème de la formation de sous-produits de combustion toxiques : les dioxines et les furanes. L'incinération de sols pollués aux PCB est concernée par ce problème de formation de dioxines et de furanes en raison de leur forte teneur en chlore. Compte tenu des normes de rejets et de l'impact sanitaire, un post-traitement des gaz de combustion est indispensable.

L'applicabilité de l'incinération pour la remédiation des matrices solides contaminées aux PCB est limitée par la nature et la concentration de métaux présents (Davila *et al.*, 1993). Le plomb qui accompagne couramment les contaminations aux PCB, est volatilisé à la température de traitement des PCB et doit donc être récupéré avant le rejet des gaz vers l'atmosphère. Il est donc très important de caractériser la teneur en métal lorsqu'un traitement par incinération est proposé pour le traitement des PCB.

Comme alternative à l'incinération classique, Karstensen (1998) propose la destruction des pesticides dans les fours à cimenteries en les utilisant comme carburant. Ceci implique quelques modifications au niveau des cimenteries concernant le dispositif d'alimentation en carburant et le dispositif de traitement des émissions de combustion du déchet. Les cimenteries doivent en effet satisfaire aux normes d'émission définies par le Council Directive on the Incineration of Hazardous Wastes (la directive sur l'incinération des déchets dangereux) de la Commission Européenne. De nombreuses références existent sur le traitement de terres impactées aux PCB dans les cimenteries.

2.2.2 Désorption thermique

Cette technique est utilisée pour traiter des sols pollués par des composés volatils ou semi-volatils. Elle présente les avantages d'avoir une efficacité pratiquement similaire à celle du traitement par incinération, de permettre une revalorisation potentielle des sols traités et surtout d'être plus économique.

La désorption thermique est un procédé économiquement et techniquement intéressant sur des sols contenant moins de 10% de matières organiques et un minimum de 20 % de solides (Davila *et al.*, 1993).

En juin 1991, un site de démonstration a été mis en œuvre au Outboard Marine Corporation Superfund site (Davila *et al.*, 1993). La technologie utilisée combine la désorption thermique et la déhalogénéation chimique. Environ 253 tonnes de sols ont été traités. La concentration en PCB a diminué de 9173 mg/kg à 2 mg/kg soit un abattement de 99,98%.

Le site de Centerville Beach Naval Facility présentant des teneurs en PCB (Aroclor 1254) de l'ordre de 0,15 à 860 mg/kg a fait l'objet d'un traitement par In Situ Thermal Desorption (ISTD) (EPA, 2010). De septembre 1998 à février 1999, 765 m³ de sols ont été traités. Les puits de chauffage et d'extraction ont été installés sur une zone de 12 m de long, 9 m de large et 4,5 m de profondeur et espacés de 2 m environ. Les concentrations après traitements étaient de l'ordre de 1 mg/kg pour la quasi-totalité de la zone remédiée.

Des essais de laboratoire ont été menés sur de la désorption thermique de PCB suivie par de l'hydrodéchlorination catalysée par des supports en Pd et Rh (Aresta *et al.*, 2007). Le réacteur utilisé dans cet essai est un prototype de four de désorption rotatif à travers lequel l'azote est rincé et utilisé comme gaz porteur de PCB désorbés. Ceux-ci sont condensés dans une solution d'hexane ou d'hexane et d'acétone (1:1 en volume / volume) qui est ensuite hydrogénée en utilisant du phosphate soutenu par Pd ou Rh comme catalyseur. L'analyse du sol traité, en vertu de la variabilité des conditions opératoires (température et temps de désorption), montre que le rendement épuratoire est de 99,8%. Le rendement de récupération des PCB désorbés est supérieur à 75% et l'hydrogénation ultérieure atteint 63% des PCB collectés en 5 h ou 100% en 12 h.

L'effet des micro-ondes sur le taux de désorption thermique des PCB dans des sols contaminés depuis un certain temps a été testé en laboratoire (Kastanek *et al.*, 2010). Il a été prouvé expérimentalement que les rendements de désorption couplée au micro-onde étaient élevés, plus de 99,9%. La température de désorption maximale de 600°C a été atteinte en 15-17 min. Il est apparu que la présence d'additifs alcalins dans le sol (tels que les carbonates et les hydroxydes de métaux alcalins) n'a pas eu d'effet apparent sur la désorption des PCB dans ces conditions.

Les expériences à échelle réelle ont confirmé que la combinaison de températures élevées avec des temps de séjour longs se traduit par une efficacité d'élimination importante, et ce même pour des contaminants avec des points d'ébullition élevés tels que les PCB.

2.2.3 Réduction chimique de la phase gazeuse (GPCRTM)

Cette technique est utilisée pour les terres fortement contaminées en PCB après désorption thermique. Les gaz issus de la phase de désorption thermique passent dans un réacteur GPCR™ où ils réagissent avec du dihydrogène à des températures comprises entre 850 et 900°C. Les résidus du procédé sont faibles (pas de cendres ni de boues) et contenus dans les opérations de lavage et filtration des gaz.

Cette méthode a particulièrement fait ses preuves dans le traitement de résidus de PCB, DDT et HCB. La GPCR™ a été mis en œuvre à échelle réelle pour traiter les matières solides et liquides contaminés par des PCB. Par exemple, des sols contenant initialement 1000 à 2000 tonnes de PCB ont été traités à 99,9999 % (US-EPA, 2010).

2.2.4 Arc plasma

L'arc plasma couplé à la désorption thermique si nécessaire permet de traiter de nombreux composés organochlorés. Le champ plasma, créé par un courant électrique, dissocie les polluants à son contact en leurs éléments atomiques. Les gaz sont ensuite traités. Plusieurs technologies sont actuellement commercialisées : Plascon™, PACT (traitement par arc plasma centrifugé), PCS (Système de convertisseur plasma). En couplage avec la désorption thermique, les rendements épuratoires sont supérieurs à 99,99% (UNEP, 2005). Cette technique, très largement commercialisée, est appliquée sur les PCB.

2.2.5 Variante : IPTD

Une variante de la désorption thermique in-situ est l'En-Pile désorption thermique® (IPTD®) commercialisée par TerraTherm (Baker *et al.*, 2006). Les terres polluées sont excavées et mises dans des tas couverts appelés « piles », interstratifiés avec des tuyaux de chauffage et des écrans d'extraction de vapeurs. Les piles sont ensuite chauffées et traitées en utilisant des radiateurs électriques, qui permettent d'augmenter la température (autour de 330°C pour les Composés Organique semi Volatils comme les PCB). La chaleur appliquée entraîne une volatilisation des contaminants organiques vers les puits d'extraction sous vide et ces vapeurs passent ensuite dans une unité de traitement de l'air.

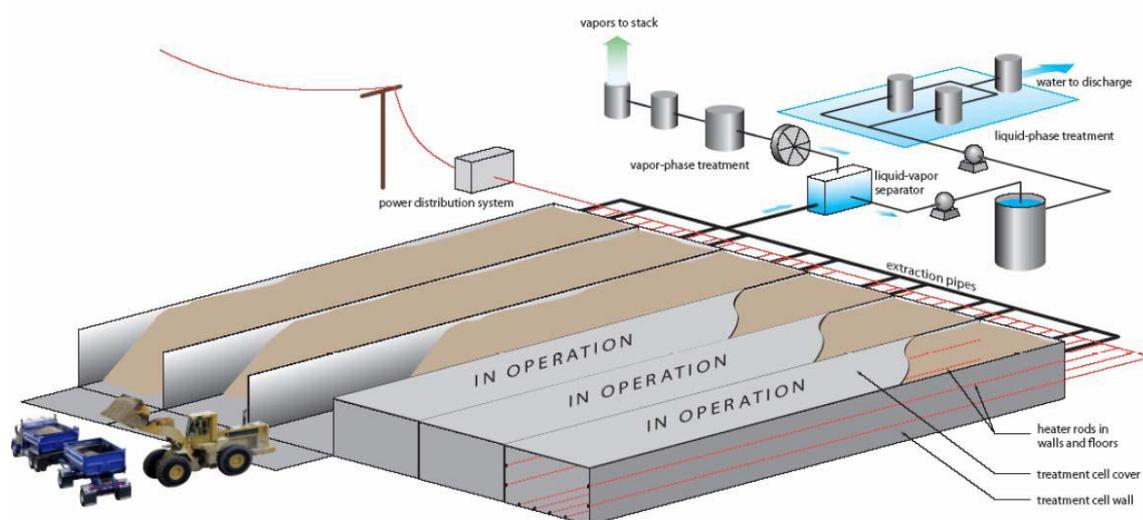


Figure 3 : Présentation d'une installation de traitement IPTD (Baker *et al.*, 2006)

Les coûts annoncés pour un tel procédé sont de l'ordre de 110 à 130 \$/m³.

2.2.6 Vitrification : Geomelt®

La vitrification Geomelt® est une technique haute température qui utilise la chaleur pour détruire les polluants et immobiliser les polluants résiduels en les incorporant dans une matrice vitrifiée. La technique in-situ est appropriée pour les traitements à plus de 3 mètres de profondeur.

Depuis les années 90, ce procédé a permis de vitrifier des sols pollués à moins de 10 % en poids par notamment du DDT, du pentachlorophénol et des PCB aux USA, en Australie et au Japon (US-EPA, 2010). Il permet de vitrifier des volumes allant jusqu'à 1 400 tonnes (In situ vitrification, Geosafe corporation, 1999). La perte de volume suite à la vitrification est de l'ordre de 30 à 50 %. La capacité de traitement est de 90 t/j (GeoMelt™, 2002).

2.3 TRAITEMENTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

2.3.1 Extraction / désorption

Extraction par solvant

Le procédé Terra Kleen, procédé d'extraction par solvant, a été développé afin de traiter les sols contaminés aux PCB et autres polluants organiques persistants (EPA, 1998). Le procédé utilise un solvant d'extraction à température ambiante afin de permettre le transfert du contaminant du sol à une phase liquide. Le solvant est ensuite filtré et soumis à un système de purification pour éliminer le polluant. Le solvant est recyclé et réutilisé en continu jusqu'à l'obtention de teneurs acceptables en PCB dans le sol. Le temps de traitement varie de 3 heures (pour les petits sites) à plusieurs jours ou mois en fonction des caractéristiques et volumes de sols à traiter (EPA, 1998). On attribue une réduction du PCB de l'ordre de 98,8 % (EPA, 1998).

Le nombre de cycle d'extraction et le temps requis pour atteindre les objectifs de réhabilitation sont dépendants de :

- la teneur en matière organique,
- l'humidité du sol : une humidité supérieure à 15% dilue le solvant d'extraction résultant en une augmentation du nombre de cycle de rinçage.
- la taille des particules : les sols contenant plus de 15% de fines résultent en une augmentation du nombre de cycle de rinçage
- autres composés chimiques présents.

L'EPA a mis en œuvre le site de démonstration Nasni à San Diego en Californie (EPA, 1998). Les sols rencontrés sont de type sablo-limono (15 à 25% de fines, humidité < 1%). Le contaminant mis en cause est l'Aroclor 1260 avec une teneur moyenne de 3 282 mg/kg et un maximum à 35 000 mg/kg. Les objectifs de remédiation (2 mg/kg) ont été atteints au bout de 11 cycles de lavages (cycle de 3 h) soit une durée totale de traitement de 7 jours.

Il a aussi été développé le procédé Terra Kleen & Sonoprocess™. Dans ce procédé, les terres impactées sont d'abord mélangées avec un solvant. Le mélange est ensuite soumis à une énergie sonore générée par un générateur basse fréquence. A l'aide de cette énergie, le mélange est agité et les polluants sont extraits du solvant. Au mélange est ajouté du sodium élémentaire et ce nouveau mélange est ensuite soumis à l'énergie sonore, ce qui active la déshalogénéisation des composés (Sonic Environmental Solutions).

Surfactants et biosurfactants

La tendance des PCB à se lier solidement au sol est un facteur limitant pour la bioremédiation (Fava et Piccolo, 2002; Flores *et al.*, 2009). Pour augmenter la biodisponibilité des PCB, des tensioactifs divers peuvent être utilisés.

L'effet des deux surfactants non-ioniques (le Tween et Triton X-100) et des biosurfactants (par exemple les lipopeptides, les éthers de maltose et les saponines) ont été étudiés (Fava et Di Gioia, 1998; Golyshin *et al.*, 1999; Singer *et al.*, 2000).

En raison de leur faible toxicité et leur forte biodégradabilité, les biosurfactants sont plus appropriés que les tensioactifs synthétiques dans les processus de bioremédiation (Makkar et Rockne, 2003).

L'application de biosurfactants tels que les cyclodextrines ou des substances humiques a augmenté la dégradation des PCB de 20 à 60% dans les sols pollués (Fava *et al.*, 1998 et 2003 ; Fava et Piccolo, 2002).

Les biosurfactants produits par *Pseudomonas aeruginosa* UG2 et *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1 ont montré de très bons résultats sur la récupération des PCB dans des boues de sols. Les taux de récupération d'HCB ont alors été de l'ordre de 48.0 et 41.9 % respectivement (Van Dyke *et al.*, 1993).

Chu et Kwan (2003) ont montré que l'ajout d'un solvant (acétone et TEA) à une solution de tensioactif améliore la désorption du PCB des sols. Les auteurs ont comparé deux surfactants non ioniques (Brij 35 et Tween 80) et un surfactant anionique (SDS) en présence d'acétone à différents ratios acétone/tensioactif pour la désorption des PCB des sols (en poudre). Les résultats ont montré que quel que soit le tensioactif utilisé, l'extraction des PCB est améliorée entre 15 et 25 % par rapport à l'utilisation de tensioactif seul. De manière spécifique, le système acétone/BRIJ 35 avec un rendement d'extraction proche de 90% montre les meilleures performances (+14-18% et +37-39% qu'avec les systèmes acétone Tween80 et acétone/SDS respectivement). Les auteurs ont par ailleurs testés trois solvants (acétone, squalane et TEA) en présence de BRIJ 35 afin de comparer l'influence du solvant. Une meilleure extraction a été obtenue avec un ratio élevé TEA/Brij 35 (99%).

Chu et Kwan (2003) ont montré que la performance d'un rinçage dépend particulièrement du taux de carbone organique dans le sol. Ils ont montré que la récupération de PCB est inversement proportionnelle au taux de carbone organique.

Tensioactifs / Biodégradation

Différents tensioactifs ont été testés par Billingsley *et al.* (2002) pour leur capacité à éliminer les PCB dans le sol. Quatre des tensioactifs testés permettent de récupérer plus de 75% des PCB extractables du sol (sandy loam) : les alkylphénols ethoxylates (Igepal CO-630 et Igepal CO-850), l'acides gras ethoxylate (Sorbax PMO-20) et le mélange alkylphenol ethoxylate/diethanolamide (Naxchem Dispersant K). Un rendement maximal de l'ordre de 90% a été obtenu pour Igepal CO-630. Billingsley *et al.* (2002) ont étudié la possibilité de *Pseudomonas sp.* LB400 pour la dégradation des PCB dans les solutions de rinçage. Les taux de dégradation maximum (67%) ont été obtenus pour les PCB solubilisés dans le tensioactif Nansa LSS38/AS. Les tensioactifs Hostapur SAS 60 et Sorbax PMO-20 montrent également un taux de biodégradation correct (52 et 41% respectivement). Les tensioactifs non ioniques sont plus efficaces que les tensioactifs anioniques pour le lavage des sols contaminés aux PCB. En revanche, une biodégradation plus importante des PCB est observée pour les effluents traités par les tensioactifs anioniques.

Tensioactifs / Photocatalyse

Un processus en deux étapes constitué dans un premier temps d'un lavage des sols par un biosurfactant (lécithine de soja, SL) suivie d'un traitement photocatalytique a été développé et appliqué à l'échelle du laboratoire par Occulti *et al.* (2008) pour le traitement d'un sol réel historiquement contaminé avec 0,65 g/kg de PCB. Le tensioactif Triton X-100 (TX) a été utilisé dans le procédé comme agent tensio-actif de contrôle. SL et TX, tous deux appliqués à des concentrations de l'ordre de 2,25 g/L, affichent une capacité comparable pour l'élimination des PCB dans le sol. Toutefois, la solution SL affiche une écotoxicité plus faible, une capacité faible pour la mobilisation des constituants du sol et une plus grande capacité

de détoxification du sol par rapport à TX. Le traitement photocatalytique qui s'ensuit conduit à un abattement marqué (de 50% à 70%) de carbone organique total (COT) et des PCB initialement présents dans les effluents contaminés. Le processus en deux phases testé pour la première fois dans cette étude semble avoir les caractéristiques requises pour devenir, après optimisation, une procédure de choix pour l'assainissement de site contaminé aux PCB.

CO₂ supercritique

Les travaux menés par Wang et Chiu (2009) ont démontré que les PCB peuvent être efficacement extraits des matrices solides et convertis en composés non chlorés par hydrodéchloration dans le CO₂ supercritique en utilisant des nanoparticules de Pd stabilisées comme catalyseurs. L'hydrodéchloration des PCB forme du biphenyle dans le CO₂ supercritique puis, le biphenyle est converti en cyclohexylbenzène et, éventuellement en bicyclohexyle. Selon l'étude, à 80°C et 200 atm, environ 90% des PCB dans les échantillons de sable dopés sont éliminés. À 120°C, seulement 65% des PCB dans l'échantillon de sol dopé peut être éliminé à cette température.

Chaux hydratée

Cassidy (2010) a démontré que la chaux hydratée permet le piégeage des PCB des sols et sédiments. Dans l'étude menée par Cassidy (2010), les sols testés sont constitués à 91% de sable et sont pauvres en matière organique. Les sédiments sont constitués à 58% d'argile et présentent un taux de matière organique de 11%. Les concentrations initiales en PCB sont de 6 445 mg/kg dans les sédiments et 3 847 mg/kg dans les sols. Plusieurs traitements ont été comparés : un traitement à la chaux et un traitement à la chaux additionnée de persulfate. Les résultats ont montré que pour l'ajout de persulfate augmente les rendements épuratoires. Ainsi pour les sols, le rendement est de 70% avec la chaux et 76% avec la chaux additionnée de persulfate. Pour les sédiments, le rendement épuratoire passe de 57% (chaux seule) à 94% (chaux +persulfate).

2.3.2 Décomposition catalytique en milieu basique (BCD)

La décomposition catalytique en milieu basique (BCD : Base Catalyzed Decomposition) a été développée par l'US-EPA pour le traitement des composés halogénés et est utilisée depuis les années 1990 (US-EPAa, 2010). Les déchets liquides ou solides, qui peuvent être des résidus de pesticides sont mélangés à des hydrocarbures à forte température d'ébullition, à de la soude et à un catalyseur. Chauffé à 300°C le milieu réactionnel produit de l'hydrogène, très réactif, qui génère la décomposition totale des polluants en carbone et sels de sodium. Après réaction, les excédents d'hydrocarbures et de catalyseur sont séparés par gravité ou centrifugation et recyclés vers le milieu réactionnel. Le carbone est séparé des sels par simple lavage à l'eau. Le résidu carbone ne contient aucun hétéroatome : il peut être stocké en décharge non classée (Base Catalyzed Decomposition, 2002). Dans le cas d'un média pollué (sol, sédiment...), il faut réaliser préalablement une désorption thermique puis condenser les polluants. Signalons que la BCD remplace la chambre de post combustion proposée lors de la désorption thermique classique.

La dégradation peut être catalysée par :

- Na ou un alliage Na-K (Pittman et Yang, 2001 ; Miyoshi *et al.*, 2004 ; Noma *et al.*, 2007). Pittman et Yang (2001). Il a ainsi été démontré en laboratoire une déchloration possible de l'Aroclor 1016 à haute température (290-310°C) à l'aide de NaBH₄ dans

un solvant (glyme). Environ 99% de l'Aroclor 1016 a été éliminé après 2 h en présence de NaBH_4 à 162°C . Miyoshi *et al.* (2004) ont montré que lorsque l'HCB (22 mmol/l) réagit avec l'alliage K–Na à température ambiante durant 30 min, 99.9999% du HCB est déchloré. Noma *et al.* (2007) ont montré que la dégradation du monochlorobiphenyle produit le biphenyl, le phenylcyclohexadiene, le phenylcyclohexene et le phenylcyclohexane.

- NaAlH_4 (Hettflejs *et al.*, 2001)
- NaBH_4 (Pittman and He, 2002)
- NaH_2PO_2 (Boyer *et al.*, 1985a,b)

Plusieurs applications de BCD à grande échelle existent (EPA, 2010a). Deux installations commerciales exploitées en Australie traitent environ 8 000 à 10 000 tonnes de déchets contaminés aux PCB. Une autre installation commerciale est exploitée au Mexique depuis 1998 et traite 1 400 tonnes de matières liquides et solides contaminés par des PCB.

En fonction du procédé, le traitement par BCD peut traiter les PCB quelle que soit la teneur rencontrée (Davià *et al.*, 1993). En 1991 et 1992, 30 500m³ de sols contaminés avec une teneur initiale en PCB de 100 à 600 ppm ont été traités.

2.3.3 Déshalogénéation par des électrons solvatés (SETTM)

La SETTM (Solvated Electron Technology) produit des électrons solvatés à fort caractère réducteur à partir de la dissolution de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Na, Ca, Li) dans de l'ammoniac liquide anhydre. Pour une teneur en eau supérieure à 40% dans le média à traiter, il faut réaliser un séchage préalable. Après l'étape de SETTM, l'ammoniac est distillé et recyclé.

La SETTM bénéficie d'un grand nombre d'expériences de traitement de sols ou d'huiles pollués par des PCB (SETTM, 2002).

La technique a été utilisée à grande échelle pour traiter des sols contaminés aux PCB avec des concentrations initiales de 17 à 560 ppm. En Pennsylvanie, environ 340 tonnes de sols ont été excavés et traités jusqu'à l'obtention d'une teneur finale inférieure à 1 ppm (EPA, 2010).

2.3.4 Déchloration par le Fer zéro Valent (ZVI)

Les nanoparticules ont des diamètres entre 10^{-9} et 10^{-7} m et sont caractérisés par des formes cristallines et des structures en treillis (Masciaglioli et Zhang, 2003). Les particules nanométriques de fer à valence zéro ont été appliquées pour réduire une vaste gamme de polluants dans l'environnement, comme des solvants chlorés (Masciaglioli et Zhang, 2003). Les métaux à échelle nanométrique ont une surface spécifique élevée (Wang et Zhang, 1997). La zéro valence rend les métaux nanométriques extrêmement réactifs chimiquement (Masciaglioli et Zhang, 2003). La recherche actuelle porte sur la capacité de ces particules à déchlorer les PCB. La réduction chimique des PCB fortement chlorés est nettement préférable à l'oxydation chimique, qui peut produire des précurseurs de dioxines toxiques comme les chlorophénols et chlorocatéchols (Jackman *et al.*, 1999).

Démonstration de l'efficacité du ZVI pour l'élimination des PCB

Chuang *et al.* (1995) ont été les premiers à utiliser le ZVI pour la déchloration des PCB dans des conditions de hautes températures. La plupart des PCB a été déchlorée en bipényle en 10 min à 400°C.

La déchloration réductrice des PCB par ZVI¹⁴ nano à température ambiante été rapportée par Wang et Zhang (Wang et Zhang, 1997). Le ZVI nano a été synthétisé par l'ajout goutte à goutte de 1,6 M à 1,0 M NaBH₄ FeCl₃.6H₂O, ce qui réduit Fe (III) en Fe (0). La taille des particules de fer est de l'ordre de 1 à 100 nm. Le produit majeur obtenu par la déchloration est le biphényle.

D'après l'étude menée par Wang et Zhang (1997), le fer nanoparticulaire présente une meilleure réactivité que les poudres commerciales (taille des particules <10 µm) en raison de sa grande surface et sa réactivité.

Yak a examiné la déchloration des PCB par ZVI dans de l'eau sous-critique (Yak *et al.*, 1999). L'eau sous-critique, caractérisée par des températures et des pressions extrêmement élevées, agit comme un solvant pour améliorer la déchloration de l'Aroclor 1260 par ZVI commerciale (Yak *et al.*, 1999). Le ZVI converti de manière progressive tous les PCB fortement chlorés en des congénères plus légèrement chlorés. Les PCB avec des teneurs en chlore plus faibles sont plus récalcitrants à la réduction, mais évoluent tout de même vers du biphényle (Yak *et al.*, 1999).

Le ZVI déchloré préférentiellement les chlores *para* puis les chlores *méta*. Comme pour les procédés microbiens, les chlores *ortho* sont les plus récalcitrants à une déchloration réductrice par ZVI (Yak *et al.*, 2000 ; Lowry et Johnson, 2004). Il est émis l'hypothèse que les PCB *ortho* substitués sont plus résistants en raison de leur orientation non coplanaire empêchant un mouvement libre le long du carbone C-1. Cela provoque un nuage d'électrons qui empêche la réduction (Yak *et al.*, 2000). Les résultats de cette étude montrent que la ZVI rencontrent des problèmes de déchloration sur des congénères substitués *ortho*. Lowry et Johnson (2004) ont démontré que les PCB les plus chlorés sont déchlorés plus rapidement que les PCB les moins chlorés.

L'augmentation de la température implique une désorption rapide des PCB du sol ce qui contribue à un taux plus élevé d'élimination des PCB. Varanasi *et al.* (2007) ont étudié les nanoparticules de fer (1 g) au laboratoire pour le traitement d'un sol (10 g) contaminé aux PCB. Les résultats montrent que les nanoparticules apportent une aide dans le processus de déchloration et de destruction des PCB. Les auteurs ont montré que l'efficacité de destruction au cours du traitement préliminaire (mélange par agitation magnétique des terres et de fer nanoparticules dans l'eau) peut être améliorée en augmentant la température de l'eau. Le taux maximal d'élimination des PCB a été obtenu pour des températures supérieures à 300°C. Un minimum d'efficacité de destruction des PCB de 95% peut être obtenu par ce procédé.

Une étude menée par le Dr Kevin Gardner à l'Université du New Hampshire montre que ZVI peut rapidement et largement déchlorer les PCB dans les sédiments contaminés (Gardner, 2004). Gardner a injecté du micro ZVI dans des sédiments chargés en PCB (masse de fer = 3% de la masse des sédiments) de New Bedford Harbor et de la rivière Housatonic (Gardner, 2002). Les résultats préliminaires ont été phénoménaux. Le ZVI a diminué d'environ 84 % la concentration en PCB dans les sédiments de la rivière Housatonic en une

¹⁴ ZVI : Zero Valent iron : Fer zéro valent

seule journée. Sur les sédiments portuaires de New Bedford, les résultats sont plus modestes et on estime le rendement à 56 % sur la même période. La production substantielle de biphényle a été observée, indiquant la déchloration complète des PCB (Gardner *et al.*, 2004). L'écart entre les deux sédiments peut être attribué à une différence de disponibilité des PCB. Les sédiments de la rivière Housatonic sont sableux et donc les PCB sont moins fortement adsorbés. Les nouveaux sédiments de Bedford contiennent plus d'argile. Les PCB dans la Housatonic sont donc plus sensibles aux attaques par ZVI, car les PCB doivent être dans la phase aqueuse pour être réduits (Gardner, 2004). Un autre résultat intéressant montre que le ZVI déchlorure les chlores *ortho* presque aussi bien que les chlores *meta* et *para* substitués (Gardner *et al.*, 2004). La conclusion de l'*ortho* déchloration étendue par ZVI contredit des études antérieures, mais si elle est valable, elle constitue une percée majeure.

Ces résultats du Dr Gardner sont actuellement controversés par des études d'autres chercheurs qui dans des conditions similaires n'obtiennent pas de biphényle en fin de dégradation.

Trois mécanismes sont proposés pour expliquer les processus de déchloration en présence de ZVI (Matheson et Tratnyek, 1994). Le premier mécanisme consiste en un transfert d'électrons du fer à l'halogénure d'alkyle adsorbé : $\text{Fe}^0 + \text{RX} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{RH} + \text{X}^-$. Les deuxième et troisième mécanismes impliquent la corrosion de Fe dans l'eau dans des conditions anaérobies : $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$. La corrosion produit des ions Fe^{2+} capable de déchlorer RX directement ($2\text{Fe}^{2+} + \text{RX} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{RH} + \text{X}^-$). Le H_2 généré est également un réducteur pouvant être utilisé pour la déchloration de RX ($\text{RX} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}^+ + \text{X}^-$). Néanmoins, dans ce dernier cas, la performance de déchloration est limitée en l'absence de catalyseurs efficaces.

Pour pallier à cette lacune, des métaux tels que le palladium (métal très efficace pour la dissociation de H_2) peut être déposé sur la surface de Fe dans le but de (i) faire bon usage de l' H_2 généré et (ii) réduire la formation d'oxyde de Fe qui empêche le processus de déchloration.

Démonstration de l'efficacité du fer palladié pour l'élimination des PCB

• Fe / Pd seul

L'ajout de palladium sur la surface des nanoparticules de fer peut catalyser la déchloration et diminuer la formation de l'oxyde de fer qui inhibe le processus de déchloration (Wang et Zhang, 1997).

Les revêtements en palladium catalysent la déchloration des PCB en présence d'un solvant par libération d'un atome d'hydrogène préalablement absorbé à la surface du fer (Korte, 2000). Lors de la libération, l'hydrogène se déplace sur la molécule de chlorure de PCB (Korte, 2000). Le revêtement de Pd augmente la longévité du ZVI en empêchant la formation d'oxydes de fer (Wang et Zhang, 1997).

L'utilisation de nano-Pd/ Fe^0 , de nano- Fe^0 témoin (surface spécifique = 33,5 m^2/g), et de poudre commercialisée de ZVI (surface spécifique de 0,9 m^2/g) ont été comparées pour leur efficacité à déchlorer l'Aroclor 1254 (5 mg/L) à température ambiante dans une solution éthanol / eau (Wang et Zhang, 1997). L'éthanol sert de solvant pour les PCB. Le Fe et le Pd/ Fe^0 ont été ajoutés à une concentration initiale de 5 g de solution pour 100 ml et laissé dans la solution pendant 17 h (Wang et Zhang, 1997). Aucune déchloration n'a été détectée dans des échantillons amendés avec la poudre commerciale (Wang et Zhang, 1997). Le nano- Fe^0 témoin a obtenu de meilleurs résultats, mais seuls 25% des PCB initialement présents ont été dégradés. L'accumulation de biphényle a cependant été mise en évidence

dans l'échantillon, ce qui prouve que certains congénères ont été complètement déchlorés par le ZVI (Wang et Zhang, 1997). Plus la surface spécifique des nanoparticules est grande plus le contact est accru entre le fer et les PCB, ce qui facilite la réduction. Le résultat le plus impressionnant porte sur le ZVI palladié qui a entièrement déchloré l'Aroclor 1254. Après 17 h, le biphenyle est le seul produit de déchloration détectable (Wang et Zhang, 1997).

Il a déjà été démontré que le ZVI (<10 µm) palladié pouvait complètement déchlorer l'Aroclor 1254 et 1260 dans un court laps de temps (Grittini *et al.*, 1995). L'expérience a lieu dans un solvant qui est un mélange méthanol / eau / acétone. Grittini *et al.* (1995) ont montré qu'un excès de Pd déposé sur le Fe ou une proportion en méthanol moins importante dans la solution entraîne une déchloration plus rapide. Les atomes de chlore des PCB sont récupérés dans la solution sous forme d'ions chlorure.

• Influence du solvant : nature et pH

La déchloration des polychlorobiphényles (PCB) par le fer zérovalent nanométrique est souvent fortement entravée par l'augmentation du pH. En effet, de grandes quantités d'ions H⁺ sont consommées au cours de la réaction de surface.

L'objectif du travail mené par Wang *et al.* (2012) est d'évaluer l'effet du pH sur le processus de déchloration des PCB et de comparer l'efficacité de déchloration entre le 2,4,4'-trichlorobiphényle (2,4,4'-TCB) et les PCB contenus dans un sol contaminé. Le pH de la solution de réaction est contrôlé au moyen d'un acide faible et maintenu entre 4,90 à 5,10. La déchloration du 2,4,4'-TCB et des PCB extraits à partir du sol contaminé en présence de nZVI et nZVI / Pd a été étudiée. Le contrôle du pH augmente le taux de déchloration des PCB. La constante de vitesse de déchloration pour le 2,4,4'-TCB a augmenté de 0,0029 min⁻¹ (sans contrôle du pH) à 0,0078 min⁻¹ (contrôle du pH) en présence de nZVI et de 0,0087 min⁻¹ (sans contrôle du pH) à 0,0108 min⁻¹ (contrôle du pH) en présence de nZVI / Pd. Dans les conditions de nZVI / Pd, les atomes de chlore en position *para* sont beaucoup plus facilement déchlorés que ceux en position *ortho*, et le biphenyle est le produit dominant. En ce qui concerne les congénères du PCB extraits du sol, lorsque le pH de la solution est contrôlé, la constante de vitesse de déchloration est de l'ordre de de 0,0027 à 0,0033 min⁻¹ et de l'ordre de 0,0080 à 0,0098 min⁻¹ en présence de nZVI et nZVI / Pd, respectivement.

Korte *et al.* (2002) ont étudié en laboratoire la déchloration des PCB dans les sols en présence de Fe / Pd. Le sol a été artificiellement contaminé par des PCB et différents solvants ont été utilisés (ethanol/eau ou isopropanol/eau). Les résultats ont montré que les chlores sur la position *ortho* sont moins réactifs que ceux sur les positions *méta* et *para*. La vitesse de réaction diminue lorsque le pourcentage d'éthanol ou d'isopropanol augmente. Ceci s'explique probablement par la diminution de la production d'hydrogène et la plus grande solubilité des PCB dans la phase liquide. Lors de l'utilisation de Fe / Pd pour la déchloration des PCB, il est nécessaire d'ajouter de l'eau dans des solutions d'extraction afin de maintenir les réactions de corrosion du fer pour générer H₂ et entraîner la déchloration. L'éthanol est plus efficace que l'isopropanol car la constante diélectrique plus élevée a un effet inhibiteur sur la déchloration.

He *et al.* (2009a,b) ont étudié la déchloration des PCB dans des sols contaminés en présence de Fe / Pd (<10 µm) dans des solutions aqueuses à température ambiante et sous agitation (150 rpm). Le processus de déchloration suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Une quantité plus importante de Pd dans Fe / Pd est favorable à la déchloration des PCB. Ainsi, un taux d'épuration jusqu'à 60% a été obtenu pour une teneur en Pd de 0.087%. Un pH de 5,5 favorise la déchloration des PCB en permettant de générer une quantité suffisante de H₂ à partir de la corrosion de Fe. Lors de faible valeur de pH (3,6), la déchloration des PCB semble être inhibée en raison d'une perte importante de Pd et de

l'occupation des surfaces de Pd par des atomes d'hydrogène obtenus par la corrosion intensive du fer.

Fang *et Al*-Abed (2008a, b) ont mis en évidence une déchloration du 2-chlorobiphényle en présence de Fe / Pd dans une solution aqueuse de méthanol à température ambiante. Le mécanisme est du pseudo-premier ordre. Les auteurs ont étudié l'influence du pH sur la déchloration du 2-chlorobiphényle et ont montré que le taux de déchloration diminue lorsque le pH entre augmente de 3 à 12,5. L'énergie d'activation mesurée est de 17 à 20 kJ/mol. Le taux de déchloration de 2-chlorobiphényle diminue lorsque la concentration du méthanol dans la solution aqueuse devient supérieure à 10% en raison de la plus grande solubilité des PCB.

• Fe / Pd stabilisé

He et Zhao (2005) ont étudié la déchloration des PCB dans l'eau à température ambiante en présence de nanoparticules de fer palladié ($14,1 \pm 11,7$ nm) stabilisé par de l'amidon. L'amidon est utilisé comme support de catalyseur pour empêcher l'agglomération de nanoparticules de Fe et obtenir ainsi une dispersion uniforme des particules. Les nanoparticules peuvent rester en suspension dans l'eau pendant des jours et présentent une réactivité plus grande pour la déchloration des PCB tandis que les nanoparticules de Fe / Pd non stabilisées ont tendance à s'agglomérer et précipiter en quelques minutes. La constante de vitesse de pseudo-premier ordre observée a été déterminée et est de l'ordre de $2,83 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, soit environ six fois plus élevée que celle déterminée en présence de Fe / Pd non amidonné.

He *et al.* (2010) ont synthétisé des nanoparticules Fe / Pd ($4,3 \pm 1,8$ nm) stabilisées par du carboxyméthylcellulose pour la destruction *in situ* de PCB dans les eaux souterraines. La carboxyméthylcellulose, en tant que polyélectrolyte, peut stabiliser Fe / Pd plus efficacement que l'amidon en raison de ses groupes carboxylate et hydroxyle. Les catalyseurs sont synthétisés sur le site afin de minimiser les réactions avec l'eau qui diminue l'activité catalytique par la formation d'oxydes de fer. Les PCB peuvent être efficacement déchlorés dans la nappe phréatique.

Venkatachalam *et al.* (2008) ont étudié la dégradation des PCB en présence de nanoparticules de fer palladié stabilisé par une membrane de microfiltration en acide polyacrylique / fluorure de polyvinylidène (APA / FPVD) dans une solution éthanol / eau à température ambiante (diamètre de la membrane = 47 cm; taille des nanoparticules de fer = $30 \pm 5,7$ nm). Du biphényle est retrouvé en fin de réaction. L'ordre de déchloration est par ordre croissant : les atomes de chlore en *ortho*, *para*/*méta*. La déchloration suit une cinétique de pseudo-premier ordre. La membrane de microfiltration APA / FPVD avec une taille de pores de 0,2-2 μm empêche l'agrégation des nanoparticules et la lixiviation des métaux. La membrane agit comme un polymère échangeur d'ions pour les cations métalliques. Le groupement (-COOH) de l'APA prend la forme basique (-COO⁻Na⁺) en présence de NaOH. Les ions Fe sont ensuite chargés dans les membranes par échange d'ions et réduits par NaBH₄. Le dépôt de Pd sur la surface de Fe est obtenue par la réaction redox suivante ($\text{Pd}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{Fe}^{2+}$) dans une solution de K₂PdCl₄. La déchloration en présence de nano Fe / Pd est 600 fois plus importante qu'en présence de Fe commerciale / Pd (120 μm). Une formation directe du biphényle à partir du 2,2'-dichlorobiphényle est observée. La faible valeur de l'énergie d'activation (24,5 kJ/mol) obtenue pour la déchloration du 2,2' - dichlorobiphényle indique que la réaction est contrôlée par la diffusion. Un taux de conversion plus élevé est observé lorsque les pores de la membrane diminuent en raison d'une charge plus élevée de métal par unité de volume de pores. En revanche, augmenter la densité de réticulation des polymères diminue la diffusion des PCB dans la membrane. Venkatachalam *et al.* (2008) ont démontré que si le fer palladié se désactive lentement, c'est

en raison de la formation d'un dépôt d'hydroxyde de fer sur la surface de Pd. Les catalyseurs peuvent être régénérés par trempage dans une solution de NaBH_4 .

• CAG / Fe / Pd

Choi *et al.* (2008), Choi *et al.* (2009a, b, c), Choi et Al-Abed (2010) ont étudié la déchloration des PCB en présence de nanoparticules bimétalliques Fe (6-12 nm) / Pd (2-3 nm) soutenues par du charbon actif granulaire (CAG, 1-3 mm) en solution aqueuse à température ambiante.

Le CAG est utilisé pour l'adsorption des PCB pour la déchloration ultérieure par Fe / Pd. Le produit majeur est le biphényle qui est instantanément adsorbé sur le CAG après sa formation au lieu d'être diffusé dans la phase aqueuse.

Le procédé de synthèse du CAG / Fe / Pd est le suivant. Le sel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ est incorporé dans le CAG mésoporeux (taille des pores = 7-40 nm) via un procédé d'imprégnation. Après calcination, des oxydes Fe_2O_3 de la taille du nanomètre sont formés dans les pores du CAG. Ces oxydes sont ensuite réduits en fer élémentaire par NaBH_4 : $4\text{Fe}^{3+} + 3\text{BH}_4^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^0 + 3\text{H}_2\text{BO}_3^- + 12\text{H}^+ + 6\text{H}_2$. Le dépôt de Pd sur la surface du fer se fait par trempage dans une solution de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. La forte interaction entre le fer et le CAG lors de la calcination empêche le lessivage des particules de Fe et de Pd. Le processus de déchloration est de pseudo-premier ordre. Les atomes de chlore sur la position ortho sont moins réactifs que ceux en position *méta* et *para*.

Un milieu à pH neutre montre un taux plus élevé de déchloration des PCB tandis que les conditions acides et basiques sont défavorables à la stabilité du fer et à l'adsorption des PCB par le CAG.

La présence de matières organiques naturelles (tels que l'acide humique, acide fulvique, et lignine) et de certaines espèces anioniques (tel que les chlorures, les carbonates, les sulfates et les nitrates) ont tendance à inhiber l'adsorption des PCB sur CAG et à désactiver la réactivité du Pd.

GAC / Fe / Pd est progressivement désactivé en raison de la formation d'une couche de passivation d'oxydes de fer (FeO , FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) sur Fe / Pd.

L'existence de dioxygène dans le système améliore l'adsorption des PCB sur CAG / Fe / Pd mais entraîne un léger lessivage de Fe et Pd en raison d'une oxydation rapide du fer ($2\text{Fe}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$). La déchloration des PCB est alors retardée.

Le ZVI palladié offre un potentiel immense pour la déchloration totale de PCB, mais malheureusement, le revêtement de palladium ajoute un coût de production substantielle (Lowry, 2004).

Démonstration de l'efficacité du fer / nickel pour l'élimination des PCB

Pour des raisons économiques, le nickel est utilisé en lieu et place du palladium.

Zhu *et al.* (2011) ont étudié la déchloration réductrice des PCB en présence de nanoparticules de Fe / Ni (10-70 nm) dans l'eau sous-critique. Les principaux produits sont le biphényle, le cyclohexylbenzène et le 1-alkylbenzène. Les auteurs ont démontré que l'activité catalytique de Fe / Ni est meilleur que le Fe ou le Ni seul. La conversion des PCB augmente progressivement avec la température, mais, lorsque la température est supérieure 350°C , la conversion diminue considérablement en raison de la formation d'une phase gazeuse et la

diminution des espèces ioniques. Par conséquent, une température optimale entre 330 et 350°C est suggérée par les auteurs pour ce système catalytique.

Zhang *et al.* (2012) ont réalisé des études de faisabilité du système bimétallique nanoparticulaire Ni / Fe pour le traitement *in situ* de sol et nappe contaminés par des PCB (3,5-dichlorobiphényle, PCB 14). Les résultats ont montré que la concentration en 3-chlorobiphényle (PCB 2), sous-produit de dégradation, augmente et que du biphényle est produit. Le rendement de déchloration de l'Aroclor 1242 atteint approximativement 80% à 25°C en 5h et 95.6% et 95.8% en 10h et 24h, respectivement. L'étude montre qu'une grande quantité de nanoparticules Ni/Fe et une large majorité de Ni dans le système favorise la réduction des PCB.

Déchloration par ZVI ou ZVI / Pd combinée à des organismes anaérobies

Des travaux en cours portent sur le fait que la présence de ZVI nano dans les sols ou les sédiments pourraient stimuler la déchloration microbienne anaérobie. Le ZVI nano descend instantanément le potentiel d'oxydation-réduction (ORP) de sédiments lors de l'application (Gardner, 2004). Dans sa recherche, le Dr Gardner a noté des ORP dans les sédiments de -600 mV (Gardner *et al.*, 2004). Un tel environnement est extrêmement favorable à un assortiment de micro-organismes anaérobies comme les réducteurs de sulfate et les bactéries méthanogènes. Un métal de valence zéro avec un taux de désactivation lent pourrait être utilisé pour tout simplement faire baisser l'ORP des sédiments contaminés pour inciter la déchloration réductrice par les cultures indigènes ou augmentée la déchloration des PCB.

Une étude récente prouve de façon concluante que la collaboration combinée de ZVI et de *Dehalococcoides* spp. déchloro le tétrachloroéthène (PCE) (Rosenthal *et al.*, 2004). En présence de ZVI, un mélange de souches *Dehalococcoides* peut complètement déchlorer le PCE en éthène dans les 30 jours (Rosenthal *et al.*, 2004). Les deux processus fonctionnaient beaucoup mieux en conjonction qu'indépendamment des agents réducteurs (Rosenthal *et al.*, 2004). La présence de ZVI permet de bonnes conditions d'oxydoréduction et sert comme donneur d'électrons pour la déchloration réductrice par *Dehalococcoides* spp. La corrosion anaérobie des ZVI libère de l'hydrogène à un rythme lent, permettant la sélection d'une population de méthanogènes (Rosenthal *et al.*, 2004). Ce phénomène pourrait expliquer la déchloration vaste démontrée par des recherches préliminaires du Dr Gardner. Le projet UNH est la seule étude de ZVI induite par la réduction de PCB dans les sédiments contaminés, et il a donné de loin les résultats les plus encourageants. Tant la rivière Housatonic et que celle de New Bedford sont connus pour contenir une pléthore de cultures déchlorantes (Bédard, 2003).

La déchloration réductrice et la biodégradation du 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle (PeCB) ont été étudiées à l'échelle du laboratoire (He *et al.*, 2009b). Le fer palladié (Pd / Fe) a été utilisé comme catalyseur de la dégradation chimique du PeCB et une bactérie aérobie a été utilisée pour la biodégradation faisant suite à la réaction chimique. Les résultats montrent que le PeCB a été réduit en présence de Fe / Pd. Le 2,2',4-trichlorobiphényle (TCB), produit de réduction, est facilement biodégradable en présence de la souche bactérienne aérobie. Il est suggéré qu'une approche intégrée de réduction anaérobie (Fe / Pd) / biodégradation aérobie est une option viable pour le traitement des sols contaminés par les PCB.

• Conclusion

Le fer zéro valent de taille nano est un déchlorinateur prouvé des PCB qui fonctionne rapidement et efficacement. Le ZVI de taille nano, surtout lorsqu'il est palladié, est un déchlorinateur vorace et peut réduire rapidement les mélanges Aroclor sensibles à la dégradation aérobie.

2.3.5 Déchloration par d'autre système catalytique

Le traitement des PCB dans les sols par utilisation d'un système biocatalytique a été proposé par Mitoma *et al.* (2009). Mitoma *et al.* (2009) ont étudié la faisabilité d'un traitement des PCB dans les sols par un système bicatalytique Ca/Rh. Les teneurs initiales en PCB sont de 1.3 mg/kg. Après traitement avec le calcium métallique, les teneurs en PCB dans le sol sont de 0.0013 mg/kg. L'ajout de catalyseur Rh/C réduit la teneur en PCB à 0.62×10^{-3} mg/kg. Les résultats ont montré la présence des produits de réaction suivant : le biphenyle, les cyclohexenylbenzenes et les cyclohexylbenzene. Les résultats montrent que la présence d'éthanol est nécessaire à la dégradation des PCB dans ce système.

2.3.6 Oxydation chimique

Fenton

Manzano *et al.* (2003) rapportent les résultats obtenus concernant le traitement par l'oxydation Fenton de sols sableux contaminés par des PCB (100 mg kg^{-1} Aroclor 1242). Les résultats ont permis d'obtenir les conditions optimisées comme décrits ci-après : 5% de H_2O_2 ; 100 ppm de Fe^{3+} ; rapport masse de sable / volume de solution d'oxydation (m / V) de 1/3 g / mL. Les auteurs ont démontré que les procédés d'oxydation ont lieu en phase solide (PCB adsorbés sur la phase solide) et entraînent 98% d'élimination du PCB original et 82% de déchloration, en 72 h. Le degré d'élimination est dépendant du degré de chloration du congénère et le processus suit une cinétique de pseudo premier ordre.

Les résultats obtenus par l'application d'un traitement intégré de désorption suivie par photo-oxxydation Fenton aux sols sableux contaminés par des PCB sont présentés par Quiroga *et al.* (2009). Le taux de désorption des PCB avec des solutions de tensioactifs s'élève à environ 90% (92,2% avec K-perfluoroalkyle sulfonate (FT800) et 87% avec Lineal Alkyl benzene Sulfonate (LAS)). Le traitement intégré désorption par tensioactif / photo-oxxydation Fenton à 254 nm atteint des pourcentages de dégradation proche de 100% en 30 minutes pour des PCB en solution (FT800 (98%) et LAS (97%)).

Peroxodisulfate

Le peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui lorsqu'il est thermiquement activé forme le radicale persulfate $\text{SO}_4^{\cdot-}$, oxydant plus puissant.

Une étude a été réalisée par Killian et Bruell (2003) afin de vérifier l'influence du peroxodisulfate et du temps sur la dégradation des PCB (Aroclor 1242). Des expériences en milieux aqueux et sur des boues de sols ont été menées. Les échantillons ont été dopés avec l'Aroclor 1242, mélangé avec une solution de peroxodisulfate de sodium et placé dans un bain thermostaté (60°C). A intervalles réguliers, des échantillons ont été prélevés et placés dans de la glace pour quencher la réaction. Une analyse par GC/ECD a permis de déterminer la concentration en PCB restant en solution. Concernant les échantillons aqueux dopés avec 3,54 $\mu\text{g/L}$ d'aroclor et mélangés à 0,125 M de solution de peroxodisulfate de sodium, 19% des PCB ont été dégradés après 3 h, 75% après 12h et la totalité en 50h. Concernant les échantillons de sol (2 g) dopés avec 88,5 μg d'Aroclor et chauffés 5 jours à 60°C, trois concentrations en peroxodisulfate de sodium ont été testées : 0,005, 0,052 et 0,126. Les résultats ont montré des teneurs résiduelles en PCB en fin de traitement de 49, 19 et 5% respectivement.

L'efficacité de destruction de tétrachlorobiphényle par une oxydation avec le persulfate a aussi été évaluée dans l'étude menée par Yukselen-Aksoy *et al.* (2010). Des sols glaciers et kaolins ont été utilisés du fait de leur faible perméabilité et ont étéensemencés avec 50 mg de PCB par kg de sol. Le persulfate a été activé soit par augmentation de la température soit par augmentation du pH. Les résultats ont montré une dose optimale de 30% en persulfate pour une oxydation maximale. Le persulfate activé par la température (45°C) a été plus efficace dans la dégradation des PCB que le persulfate activé par le pH (pH=12). Néanmoins, les meilleurs rendements ont été obtenus pour une température de 45°C combinée à un pH 12.

Peroxymonosulfate

Le peroxymonosulfate (PMS) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène et que le peroxydisulfate. Sa capacité à dégrader les PCB (2-CB) a été testée par Rastogi *et al.* (2008) en milieux aqueux et sédimentaire en présence de fer –Fe² et Fe³- agissant en tant que catalyseur. Les auteurs ont étudiés l'influence de la concentration en PMS (0,11 mM, 0,22 mM et 0,44mM) et la teneur en fer II (0,11 mM, 0,22 mM et 0,44mM) sur la dégradation du 2-CB. Les résultats ont montré que la dégradation du 2-CB est la plus rapide pour des ratios molaires fer : PMS de 1 :1 dans un système aqueux. Le système sédiment + oxydant implique un rendement épuratoire de l'ordre de 18%. En revanche, l'ajout de Fer² implique un rendement épuratoire de 89%. L'utilisation du fer³ en tant que catalyseur montre des résultats moins probants. Des études en batch ont été menées par la suite sur des sédiments dopés. En présence de PMS, les résultats montrent un rendement de l'ordre de 40% contre 91 % lors de l'ajout de Fer².

Oxydation à l'eau supercritique (SCWO)

La SCWO se passe dans un système clos à une température et une pression supérieures au point critique de l'eau (374°C, 22 MPa). Les composés organiques ont une plus forte solubilité dans l'eau supercritique. Un oxydant (oxygène, peroxyde d'hydrogène) est ajouté pour réagir avec les polluants organiques dissous afin de former du dioxyde de carbone, de l'eau, des acides inorganiques et des sels (US EPA, 2005 ; UNEP 2005).

Des essais en laboratoire ont montré l'efficacité d'élimination des PCB de 99,999% pour les PCB (NRC, 1993). Par ailleurs, cette technique n'est pas applicable sur des sols présentant de forts taux en matière organique (Mujeebur *et al.*, 2000).

Désorption / oxydation

Une étude menée en laboratoire comportant une première étape de désorption en utilisant un agent tensioactif, suivie d'une deuxième étape d'oxydation a montré la transformation des PCB en substances inoffensives par oxydations successives en utilisant le processus de photo-Fenton (Riaza-Frutos *et al.*, 2006). La première étape a pour but de maintenir les PCB en phase aqueuse et d'augmenter leur accessibilité par l'intermédiaire de micelles formées par les molécules du surfactant. Les résultats obtenus montrent un rendement de 87% pendant la désorption et de 100% dans les étapes d'oxydation sur des terres sableuses présentant un très faible têt de matière organique et des concentrations initiales de l'ordre de 73.55 mg/kg MS.

2.3.7 Déshalogénéation mécano-chimique (MCD)TM

La technologie MCDTM utilise l'énergie mécanique pour améliorer la déshalogénéation réductrice des polluants. Dans ce procédé, les polluants réagissent avec un métal et un donneur d'hydrogène afin de générer des sels de métaux et des composés organiques réduits. Il y a séparation et séchage des particules fines qui sont ensuite traitées dans un réacteur où a lieu la MCDTM.

Des tests de faisabilité ont montré que ce procédé n'est pas applicable aux argiles (performances négatives).

3. CONCLUSIONS

Le tableau suivant récapitule les études de cas de la présente bibliographie sur le traitement des PCBs.

Il apparaît que les procédés les plus matures sont les procédés thermiques largement répandus à l'échelle réelle/industrielle avec des rendements épuratoires très importants. Compte-tenu des coûts de ces traitements, ils doivent être réservés à des produits purs.

Les procédés de bioremédiation sont prometteurs mais sur des concentrations initiales beaucoup plus faibles que les autres techniques.

La réduction chimique est le sujet d'actualité en terme de recherche et apporte doré et déjà des résultats très probants.

Méthode de traitement	Technologie	Nom du site ou localisation	Concentration initiale (mg/kg MS)	Concentration finale (mg/kg MS)	Pourcentage de réduction	Echelle	Source
BIOLOGIQUE	Gene expression factor	Former north American Transformer South Yard Area Milpitas, California	156	<1	99,38%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Biostimulation par ajout de glucose ou acétone	University of Michigan	300	non dit	70-80%	Laboratoire	Nies et Vogel, 1900
	Biostimulation anaérobie para jout de sulfate de fer	Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University	250	nd	> 90%	Laboratoire	Zwiernik et al., 1998
	Biostimulation anaérobie par ajout de charbon actif	Russian Academy of Sciences, Pushchino	1585-4190	nd	55-71%	Laboratoire	Vasylieva et al., 2010
	Bioaugmentation	MBI International, Lansing, Michigan	920	non dit	non dit	Laboratoire	Natarajan et al., 1996
	Bioaugmentation	Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Chinese Academy of Sciences	0,4	non dit	77,40%	Laboratoire	Tu et al. (2011)
	Bioaugmentation	University of Tuscia, Viterbo, Italy	734	non dit	27%	Laboratoire	Federici et al., 2012
	Biostimulation	Department of Forest Products, Mississippi State University	15	5	67%	Laboratoire	Borazjani et al., (2005)
	Biostimulation	Cyclolab Cyclodextrin R&D Lab Ltd, H-1525 Budapest, Hungary	890-8500	nd	55%	Laboratoire	Fava et al., 2002
Phytoremediation	Royal Military College, Canada	21	Tige : 3,9 - 11	nd	Réelle/industrielle	EPA, 2010	
PHYSICO-CHIMIQUE	Solvated Electron technology	Pennsylvania Air National Guard Site, Harrisburg International Airport, Harrisburg, Pennsylvania	17-560	<1	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Sonic Technology	Juker Holding Site, vancouver, Bristish Colombia	46000	<3	98,43%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Base Catalyzed Decomposition (BCD)	Warren County Landfill, warren County, North Carolina	81 100	<5	99,99%	Pilote	US EPA 2010
	Terra Kleen	Nasni, San diego, Californie	3282	2	99,94%	Pilote	EPA, 1998
	Réduction par ZVI	University of Dayton	-	-	99%	Laboratoire	Varanesi et al., 2007
	Réduction par ZVI	Université du New Hampshire	-	-	56-84%	Pilote	Gardner, 2004
	Réduction par Fe / Pd	Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences	50	20	60%	Laboratoire	He et al., 2009b
	Réduction par Ni / Fe	Zhejiang University, Hangzhou, China	0,5-2	-	91,7-96,3%	Laboratoire	Zhang et al., 2012
	Fenton	Faculty of Sea and Environmental Sciences, Cádiz, España	-	-	82%	Laboratoire	Manzano et al., 2003
	Désorption / Photo-oxydation Fenton	Faculty of Sea and Environmental Sciences, Cadiz, España	-	-	97-98%	Laboratoire	Quiroga et al., 2009
	Peroxodisulfate	University of Massachusset	44	-	5-49%	Laboratoire	Killian et Bruell, 2003
Peroxodisulfate	University of Illinois at Chicago	50	-	34-38%	Laboratoire	Yukselen-Aksoy et al., 2010	
THERMIQUE	GeomeltTM	WCS Commercial TSCA Cleanup, Andrews, Texas	496	ND	NA	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	GeomeltTM	TSCA Spokane, Washington	17860	ND	NA	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	GeomeltTM	WCS Rocky Flats, Andrews, Texas	130	ND	NA	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Radical PlanetR technology	Ibraki, Japan	42 800	0,01	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Radical PlanetR technology	Ibraki, Japan	75000 ng TEQ	0,13 ng TEQ	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	In Situ Thermal Desorption	Tannapag village, Saipan, Northern Mariana Islands	10000	<10	99,90%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	In Situ Thermal Desorption	Former South Glens Falls Dragstrip, Moreau, New York	5000	0,8	99,90%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	In Situ Thermal Desorption	Missouri Electric Works, Missouri	20000	<0,033	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	In Situ Thermal Desorption	Centerville Beach, Ferndale, California	15-860	<0,17	99,98%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	ISTD	Former mare Island naval Shipyard, Vallejo, California	2200	<0,033	99,99%	Pilote	US EPA 2010
	GPCR technology	Kwinana Hex Waste Trials, Australia	non dit	non dit	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	GPCR technology	Generals Motors of Canada Limited, Canada	non dit	non dit	99,99%	Réelle/industrielle	US EPA 2010
	Désorption thermique / Déhalogénéation chimique	Outboard Marine corporation surperfund site	9173	2	99,98	Pilote	Davila et al., 1993
	Désorption thermique	Centerville Beach Naval Facility	0,15-860	1	99,88%	Réelle/industrielle	Davila et al., 1993
	Désorption thermique / hydrodéchlorination	METEA Research Center, Department of Chemistry, University of Bari	-	-	99,80%	Laboratoire	Aresta et al., 2007
	Micro onde / désorption	Czech Republic	-	-	> 99,8%	Laboratoire	Kastanek et al., 2010
Incinération	Demode Road Superfund Site	290 - 3000	0,003 - 3,96		Pilote	Davila et al., 1993	

Tableau 5 : récapitulatif des études de cas citées dans la bibliographie des techniques de traitement des PCBs

4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abraham, Wolf Ranier, Balbina Nogales, Peter N. Golyshin, Dietmar H. Pieper, and Kenneth N. Timmis. 2002. "Polychlorinated Biphenyl-Degrading Communities in Soils and Sediments." *Current Opinion in Microbiology* 5(3):246-253.

Abramowicz, D.A. 1995. "Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment." *Environmental Health Perspectives*. 103(5) : 97-99.

Adrian, L., Manz, W., Szewzyk, U., G€orisch, H., 2000. Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes. *Nature* 408, 580–583.

Anid P, Ravest-Webster BP, Vogel TM, 1993. Biodegradation of anaerobic PCB-contaminated sediments. *Biodegradation*;4:241–8.

Agulló, L., Cámara, B., Martínez, P., Latorre, V., Seeger, M. 2007. Response to (chloro)biphenyls of the polychlorobiphenyldegrader *Burkholderia xenovorans* LB400 involves stress proteins also induced by heat shock and oxidative stress. *FEMS Microbiol. Lett.* 267, 167-175.

Aresta, M., A. Dibenedetto, C. Fragale, P. Giannoccaro, C. Pastore, D. Zammiello, and C. Ferragina, THERMAL DESORPTION OF POLYCHLOROBIPHENYLS FROM CONTAMINATED SOILS AND THEIR HYDRODECHLORINATION USING Pd- AND Rh-SUPPORTED CATALYSTS CIRCC, METEA Research Center, Bari, Italy. *Chemosphere*, Vol 70 No 6, p 1052-1058, 2008.

Aristov, N., Habekost, A., 2010. Heterogeneous dehalogenation of PCB with iron/toluene or iron/quicklime. *Chemosphere* 80, 113–115.

Backer R.S, LaChance John, Heron Gorn, IN-PILE THERMAL DESORPTION OF PAHs, PCBs AND DIOXINS/FURANS IN SOIL AND SEDIMENT, International Symposium and Exhibition on the Redevelopment of Manufactured Gas Plant Sites (MGP2006), Reading, England, April 4-6, 2006.

Bampus, J.A., and S.D. Aust. 1987. "Bioremediation of DDT (1,1,1, - trichloro - 2,2 - bis (4 - chlorophenyls ethane) by the white rot fungus *P. chrysosporium*." *Appl. Environ. Microbiol.* 53:2001-2008;

Bokvajova, A. and J. Burkhard. 1994. "Screening and separation of microorganisms degrading PCB." *Environmental Health Perspectives*. 102(6-7):552-554.

Bonaventura, C. and F.M. Johnson. 1997. "Healthy environments for healthy people: bioremediation today and tomorrow." *Environmental Health Perspectives*. 105:5-20.

Boyer, Bach, McKenna, Jagdmann, 1985a. Mild hydrogen-transfer reductions using sodium hypophosphite, *J. Org. Chem.*, 50 (18) (1985), pp. 3408–3411

Boyer, McKenna, Karliner, Nirsberger, 1985b. A mild efficient process for detoxifying polychlorinated biphenyls *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985), pp. 3677–3680

Bedard, Donna L. and Ralph J. May. 1996. "Characterization of the Polychlorinated Biphenyls in the Sediments of Woods Pond: Evidence for Microbial Dechlorination of Aroclor 1260 In Situ." *Environmental Science and Technology* 30(1):237-245.

Bedard, DL; Bunnell, SC; Smullen, LA, 1996b. Stimulation of microbial para-dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in Housatonic River sediment for decades, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* Volume: 30 Issue: 2 Pages: 687-694

Bedard, Donna L. 2003. "Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Sediments: Environmental Fate and Outlook for Biological Treatment." *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*, M.M. Haggblom and I. Bossert, eds., Kluwer Press:443-465.

Billingsley, Backus, Wilson, Singh and Ward, 2002. Remediation of PCB in soil by surfactant washing and biodegradation in the wash by *Pseudomonas* sp. LB400, *Biotechnology Letters* 24: 1827–1832, 2002.

Blasco, R., Wittich, R. M., Mallavarapu, M., Timmis, K. N., Pieper, D. H. 1995. From xenobiotic to antibiotic, formation of protoanemonin from 4-chlorocatechol by enzymes of the 3-oxoadipate pathway. *J. Biol. Chem.* 270, 29229-29235.

Blasco, R., Mallavarapu, M., Wittich, R. M., Timmis, K. N., Pieper, D. H. 1997. Evidence that formation of protoanemonin from metabolites of 4-chlorobiphenyl degradation negatively affects the survival of 4- chlorobiphenyl-cometabolizing microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 427-434.

Borazjani H., Wiltcher D., and Diehl S., 2005, **BIOREMEDIATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYL AND PETROLEUM CONTAMINATED SOIL**, *Proceedings of Environmental Science and Technology 2005*.

Borja, Auresenia, Gallardo, 2006. Biodegradation of polychlorinated biphenyls using biofilm grown with biphenyl as carbon source in fluidized bed reactor, *Chemosphere* Volume 64, Issue 4, July 2006, Pages 555–559

Cámara, B., Herrera, C., González, M., Couve, E., Hofer, B., Seeger, M. 2004. From PCB to highly toxic metabolites by the biphenyl pathway. *Environ. Microbiol.* 6, 842-850.

Carey, G.R. et McBean, E.A.2010. Back-diffusion and discount rate implications for DNAPL Remediation Strategies, *Proceedings of the 2010 RPIC Federal Contaminated Sites National Workshop*, May 2010, Montreal, Quebec.

Cassidy, 2010. Degradation vs. Entrapment of PAHs and PCBs During Slurry Treatment with Hydrated Lime and Lime-Activated Persulfate, *Western Michigan University*

Chain, P. S., Deneff, V. J., Konstantinidis, K. T., Vergez, L. M., Agulló, L., Latorre-Reyes, V., Hauser, L., Córdova, M., Gómez, L., González, M., Land, M., Larimer, F., LiPuma, J. J., ahenthiralingam, E., Malfatti, S. A., Marx, C. J., Parnell, J., Ramette, A., Richardson, P., Seeger, M., Smith, D., Spilker, T., Sul, W. J., Tsoi, T. V., Ulrich, L. E., Zhulin, I., Tiedje, J. 2006. *Burkholderia xenovorans* LB400 harbors a multi-replicon, 9.73-Mbp genome shaped for versatility. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 15280-15287.

Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., Dionysiou, D.D., 2008. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCB. *Chem. Mater.* 20, 3649–3655.

Choi, H., Agarwal, S., Al-Abed, S.R., 2009a. Adsorption and simultaneous dechlorination of PCB on GAC/Fe/Pd: mechanistic aspects and reactive capping barrier concept. *Environ. Sci. Technol.* 43, 488–493.

Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., 2009b. Effects of aging and oxidation of palladized iron embedded in activated carbon on the dechlorination of 2-chlorobiphenyl. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4137–4142.

Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., 2009c. Catalytic role of palladium and relative reactivity of substituted chlorines during adsorption and treatment of PCB on reactive activation carbon. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7510–7515.

Choi, H., Al-Abed, S.R., 2010. Effect of reaction environments on the reactivity of PCB (2-chlorobiphenyl) over activated carbon impregnated with palladized iron. *J. Hazard. Mater.* 179, 869–874.

Chu et Kwan, 2003. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system, *Chemosphere* 53 (2003) 9–15

Chuang, F., Larson, R.A., Wessman, M.S., 1995. Zero-valent iron-promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2460–2463.

Cutter, L. A., Watts, J. E. M., Sowers, K. R., May, H. D. 2001. Identification of a microorganism that links its growth to the reductive dechlorination of 2,3,5,6- chlorobiphenyl. *Environ. Microbiol.* 3, 699-709.

Davila B., Whitford K.W., Saylor E.S., 1993, "Technology Alternatives for the Remediation of PCB-Contaminated Soil and Sediment", EPA Engineering Issue.

Deweerd, KA; Bedard, DL, 1999. Use of halogenated benzoates and other halogenated aromatic compounds to stimulate the microbial dechlorination of PCBs, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* Volume: 33 Issue: 12 Pages: 2057-2063

EPA 1998. Terra-Kleen response Group, Inc. Solvent Extraction technology, innovative technology evaluation report, EPA/540/R-94/521.

EPA, 2010. Reference guide to Non combustion technologies for remediation of persistent organic pollutants in soil, second edition, EPA542/R-09/007

Fang, Y., Al-Abed, S.R., 2008b. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd – effects of solvent, temperature, and PCB concentration. *Appl. Catal. B: Environ.* 78, 371–380.

Fava, F., Di Gioia, D. 1998. Effects of Triton X-100 and Quillaya saponin on the ex situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 623-630.

Fava, F., Piccolo, A. 2002. Effects of humic substances on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in a model soil. *Biotechnol. Bioeng.* 77, 204-211.

Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L., Fenyvesi, E., Szejtli, J., Randomly methylated beta-cyclodextrins (RAMEB) enhance the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyl in aged-contaminated soils, *JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MACROCYCLIC CHEMISTRY* Volume: 44 Issue: 1-4 Pages: 417-421

Fava, F., G. Zanaroli, and L. Y. Young. 2003a. “Microbial Reductive Dechlorination of Pre-Existing PCB and Spiked 2,3,4,5,6-Pentachlorobiphenyl in Anaerobic Slurries of a Contaminated Sediment of Venice Lagoon (Italy).” *FEMS Microbiology Ecology* 44(3):309-318.

Fava F., L. Bertin, S. Fedi, and D. Zannoni. 2003b. “Methyl-beta-Cyclodextrin-Enhanced Solubilization and Aerobic Biodegradation of Polychlorinated Biphenyls in Two Aged-Contaminated Soils.” *Biotechnology and Bioengineering* 81(4):381-90.

Fernandez-Sanchez, J.M., R.A. Garciela, and V.R. Rodriguez. 1999. “Polychlorinated biphenyls transformation by bioaugmentation in solid structure.” In: *Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic compounds*. Alleman and Leeson (eds.) Battelle Press. Flores, C., Morgante, V., González, M., Navia,

Federici, E, Giubilei, M, Santi, G, Zanaroli, G, Negroni, A, Fava, F, Petruccioli, M, D'Annibale, A, 2012. Bioaugmentation of a historically contaminated soil by polychlorinated biphenyls with *Lentinus tigrinus*, *MICROBIAL CELL FACTORIES* Volume: 11, Article Number: 35

Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environ. Pollut.* 155, 1–12.

Fukuda, M., Yano, K. 1995. A novel transformation of polychlorinated biphenyls by *Rhodococcus* sp. strain RHA1. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 3353-3358. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10 (3): 320 - 332 (2010).

Furukawa, K., Fujihara, H. 2008. Microbial degradation of polychlorinated biphenyls: biochemical and molecular features. *J Biosci. Bioeng.* 105, 433-49.

Gardner, Kevin. 2002. In-Situ Treatment of PCB in Marine and Freshwater Sediments Using Colloidal Zero-Valent Iron: CICEET Progress Report for the period 03/01/02 through 09/01/02. Cooperative Institute for Coastal and Estuarine Environmental Technology (CICEET). <http://ciceet.unh.edu/progressreports/2002/fall/gardner/index.html>

Gardner, Kevin. 2004. New Hampshire University. Telephone interview, July 2004.

Gardner, Kevin, Deana Aulisio, and Jean M. Spear. 2004. "In-Situ Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Sediments Using Zero-Valent Iron." PowerPoint presentation from the RTDF Sediments meeting of February 18-19, 2004.

Golyshin, P. M., Fredrickson, H. L., Giuliano, L., Rothme, I. R., Timmis, K. N., Yakimov, M. M. 1999. Effect of novel biosurfactants on biodegradation of polychlorinated biphenyls by pure and mixed bacterial cultures. *New Microbiol.* 22, 257-267.

Grittini, Carina, Mark Malcomson, Quintus Fernando, and Nic Korte. 1995. "Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System." *Environmental Science and Technology* 29(11):2898-900.

GTA, 2010. Groupe de travail Amorce, Présentation du chantier d'excavation et de criblage de vieux déchets au CETRAVAL SDOMODE.

He, F., Zhao, D., 2005. Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3314–3320.

He, F., Zhao, D., Paul, C., 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Res.* 44, 2360–2370.

He, N., Li, P., Zhou, Y., Ren, W., Fan, S., Verkhozina, V.A., 2009a. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium–iron bimetallic catalyst. *J. Hazard. Mater.* 164, 126–132.

He, N., Li, P., Zhou, Y., Fan, S., Ren, W., 2009b. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1). *Chemosphere* 76, 1491–1497.

Hetflejs, Czakoova, Rericha, Vcelak, 2001. Catalyzed dehalogenation of Delor 103 by sodium hydridoaluminate, *Chemosphere*, 44 (6) (2001), pp. 1521–1529

Holliger, C, Schraa, G, Stams, AJM, Zehnder, AJB, 1992. ENRICHMENT AND PROPERTIES OF AN ANAEROBIC MIXED CULTURE REDUCTIVELY DECHLORINATING 1,2,3-TRICHLOROBENZENE TO 1,3-DICHLOROBENZENE, APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY Volume: 58 Issue: 5 Pages: 1636-1644

Jackman, Simon A., Christopher J. Knowles, and Gary K. Robinson. 1999. "SACRED - A Novel Catalytic Process for the Environmental Remediation of Polychlorinated Biphenyls

Kastanek, P, Kastanek, F, Hajek, M, 2010. Microwave-Enhanced Thermal Desorption of Polyhalogenated Biphenyls from Contaminated Soil, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING-ASCE, Volume: 136, Issue: 3, Pages: 295-300

Killian and Bruell, 2003. "Thermally Activated Peroxydisulfate Oxidation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)". Contaminated Soils Volume 8, ed Calabrese, Kosteki and Dragun. Amherst Scientific Publishers

Klasson KT, Barton JW, Evans BS, Reeves ME, 1996. Reductive microbial dechlorination of indigenous polychlorinated biphenyls in soil using a sediment-free inoculum. Biotechnol Prog. 1996 May-Jun;12(3):310-5.

Korte, N.E., West, O.R., Liang, L., Gu, B., Zutman, J.L., Fernando, Q., 2002. The effect of solvent concentration on the use of palladized-iron for the step-wise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts. Waste Manage. 22, 343–349.

Kuipers, B, Cullen, WR, Mohn, WW, 2003. Reductive dechlorination of weathered Aroclor 1260 during anaerobic biotreatment of Arctic soils, CANADIAN JOURNAL OF MICROBIOLOGY Volume: 49 Issue: 1 Pages: 9-14

Lowry, Greg. 2004. Carnegie Mellon University. Telephone interview, July 2004. (PCB)." Chemosphere 38(8):1889-1900.

Lowry, G.V., Johnson, K.M., 2004. Congener-specific dechlorination of dissolved PCB by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. Environ. Sci. Technol. 38, 5208–5216.

Makkar, R., Rockne, K. 2003. Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Toxicol. Chem. 22, 2280-2292.

Manzano, Perales, Sales and Quiroga, 2003. CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE TREATMENT OF POLYCHLORINATED BIPHENYL CONTAMINATED SANDY SOILS, Water, Air, and Soil Pollution 154: 57–69, 2004.

Martínez, P., Agulló, L., Hernández, M., Seeger, M. 2007. Chlorobenzoate inhibits growth and induces stress proteins in the PCB-degrading bacterium Burkholderia xenovorans LB400. Arch. Microbiol. 188, 289-297.

Masciangioli, Tina and Wei-xian Zhang. 2003. "Environmental Technologies at the Nanoscale." Environmental Science and Technology 37(5):102A-108A.

Master ER, Lai VV, Kuipers B, Cullen WR, Mohn W, 2002. Sequential anaerobic–aerobic treatment of soil contaminated with weathered Aroclor 1260. *Environ Sci Technol* 2002;36:100–3.

Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045–2053.

Mikszwiski A. National Network for Environmental Management Studies Fellow, 2004. Emerging Technologies for the In Situ Remediation of PCB-Contaminated Soils and sediments : Bioremediation and nonscale Zero-Valent Iron.

Mitoma *et al.*, 2009, Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system, *Chemosphere* 74 (2009) 968–973

Miyoshi, Nishio, Yasuhara, Morita, Shibamoto, 2004. Detoxification of hexachlorobenzene by dechlorination with potassium–sodium alloy, *Chemosphere*, 55 (11) (2004), pp. 1439–1446

McKay, D. B., Seeger, M., Zielinski, M., Hofer, B., Timmis, K. N. 1997. Heterologous expression of biphenyl dioxygenase-encoding genes from a Gram-positive broad-spectrum polychlorinated biphenyl degrader and characterization of chlorobiphenyl oxidation by the gene products. *J. Bacteriol.* 179, 1924-1930.

McLeod, M. P., Warren, R. L., Hsiao, W. W., Araki, N., Myhre, M., Fernandes, C., Miyazawa, D., Wong, W., Lillquist, A. L., Wang, D., Dosanjh, M., Hara, H., Petrescu, A., Morin, R. D., Yang, G., Stott, J. M., Schein, J. E., Shin, H., Smailus, D., Siddiqui, A. S., Marra, M. A., Jones, S. J., Holt, R., Brinkman, F. S., Miyauchi, K., Fukuda, M., Davies, J. E., Mohn, W. W., Eltis, L. D. 2006. The complete genome of *Rhodococcus* sp. RHA1 provides insights into a catabolic powerhouse. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 15582-15587.

Montgomery L, Assaf-Anid N, Nies L, Anid PJ, Vogel TM. Anaerobic biodegradation of chlorinated organic compounds. In: Chaudry GR, editor. *Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals*. New York: Chapman and Hall; 1994.

Mujeebur Rahuman, Luigi Pistone, Ferruccio Trifirò and Stanislav Miertus, 2000, DESTRUCTION TECHNOLOGIES FOR POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCB)

Narasimhan, K., Basheer, C., Bajic, V., Swarup, S. 2003. Enhancement of plant-microbe interactions using a rhizosphere metabolomics-driven approach and its application in the removal of polychlorinated biphenyls. *Plant Physiol.* 132, 146-153.

Natarajan, MR; Wu, WM; Nye, J; Wang, H; Bhatnagar, L; Jain, MK, 1996. Dechlorination of polychlorinated biphenyl congeners by an anaerobic microbial consortium, *APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY* Volume: 46 Issue: 5-6 Pages: 673-677

Natarajan, MR; Nye, J; Wu, WM; Wang, H; Jain, MK, 1997. Reductive dechlorination of PCB-contaminated Raisin River sediments by anaerobic microbial granules, *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING* Volume: 55 Issue: 1 Pages: 182-190

National Research Council, 1993. Alternative technologies for the Destruction of Chemical agents and Munitions. Washington, D.C.: National Academy of Sciences.

Nies et Vogel, 1990. Effects of Organic Substrates on Dechlorination of Aroclor 1242 in Anaerobic Sediments, APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Sept 1990, p. 2612-2617

Noma, Mitsuhara, Matsuyama, Sakai, Pathways and products of the degradation of PCB by the sodium dispersion method, Chemosphere, 68 (5) (2007), pp. 871–879

Ohtsubo, Y., Kudo, T., Tsuda, M., Nagata, Y. 2004. Strategies for bioremediation of polychlorinated biphenyls. Appl. Microbiol. Biotechnol. 65, 250-258.

Pieper, D. H., Seeger, M. 2008. Bacterial metabolism of polychlorinated biphenyls. J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 15, 121-138.

Pittman and He, 2002. Dechlorination of PCB, CAHs, herbicides and pesticides neat and in soils at 25 °C using Na/NH₃, J. Hazard. Mater., 92 (1) (2002), pp. 51–62

Pittman and Yang, 2001. Dechlorination of polychlorobiphenyls using NaBH₄ and NaBH₄/LiCl at 120–310 °C in glyme solvents, J. Hazard. Mater., 82 (3) (2001), pp. 299–311

Quiroga, JM, Riaza, A, Manzano, MA, 2009. Chemical degradation of PCB in the contaminated soils slurry: Direct Fenton oxidation and desorption combined with the photo-Fenton process, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART A-TOXIC/HAZARDOUS SUBSTANCES & ENVIRONMENTAL ENGINEERING Volume: 44 Issue: 11 Pages: 1120-1126

Ralph S.Baker, John LaChance and Gorn Heron. In-pile thermal desorption of PAHs, PCB and dioxins/furans in soil an sediment.

Raloff, J. 1987. “Detoxifying PCB: everything from microbes to vitamin C is being considered in new approaches to degrade PCB.” Science News. 132:154- 155.

Rastogi, Al-Abed, Dionysiou, 2008. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, Applied Catalysis B: Environmental

Riaza-Frutos A., Quiroga J.M, Manzano M.A (2007). Remediation of contaminated soils with PCB using an Integrated Treatment : Desorption and Oxidation. Journal of Environmental Engineering. Vol 133, N°5, May 1, 2007.

Rogers, Julia, 1999. Sequential anaerobic–anaerobic treatment of polychlorinated biphenyls in soil microcosms. National Center for Environmental Research, USEPA.

Rosenbrock, P; Martens, R; Buscot, F and Munch, J. C., 1997. Initiation of [Cl-36]hexachlorobenzene dechlorination in three different soils under artificially induced

anaerobic conditions. APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY Volume: 48
Issue: 1 Pages: 115-120

Rosenthal, Heidrun, Lorenz Adrian, and Martin Steiof. 2004. "Dechlorination of PCE in the Presence of Fe0 Enhanced by a Mixed Culture Containing Two Dehalococcoides Strains." *Chemosphere* 55(5):661-669.

Saavedra, J.M., Acevedo, F., González, M., Seeger, M. 2010. Mineralization of PCB by the genetically modified strain *Cupriavidus necator* JMS34 and its application for bioremediation of PCB in soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87, 1543-1554.

Seeger, M. 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. *Chemosphere* 74, 1544-1549. Columbus, Ohio. pp. 174-178.

Seeger, M., Hernandez, V., Mendez, B., Ponce, M., Cordova, M., Gonzales, M., 2010, Bacterial degradation and bioremediation of chlorinated herbicides and byphenils.. Seto, M., Kimbara, K., Shimura, M., Hatta, T.,

Seeger, M., Pieper, D.H. 2009. Genetics of biphenyl biodegradation and cometabolism of PCB. In: *Microbiology of hydrocarbons, oils, lipids, and derived compounds.* (Timmis, K. N. Ed.) Vol. 2, pp. 1179-1199, Springer, Heidelberg, Germany.

Seeger, M., Zielinski, M., Timmis, K.N., Hofer, B. 1999. Regiospecificity of dioxygenation of ditopentachlorobiphenyls and their degradation to chlorobenzoates by the bph-encoded catabolic pathway of *Burkholderia* sp. strain LB400. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 3614-3621.

Shannon MJR, Rothmel R, Chunn CD, Unterman R, 1994. *Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons.* Boston: Butterworth- Heinemann.

Skiba, A., Hecht, V., Pieper, D. H. 2002. Formation of protoanemonin from 2-chlorocis, cis-muconate by the combined action of muconate cycloisomerase and muconolactone isomerase. *J. Bacteriol.* 184, 5402-5409.

Smith, J.R., J.V. Fleckenstein, M. Mitraka., and U. Ghosh. 1999. "Long-term passive PCB/PAH bioremediation following active land treatment." In: *Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic compounds.* Alleman and Leeson (eds.) Battelle Press. Columbus, Ohio. pp. 89-99

Tu, C, Teng, Y, Luo, YM, Li, XH, Sun, XH,; Li, ZG, Liu, WX, Christie, P, 2011. Potential for biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCB) by *Sinorhizobium meliloti*, *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* Volume: 186 Issue: 2-3 Pages: 1438-1444

United Kingdom Environment Agency (UK Environment Agency) (2004) — *Model procedures for the Management of Land Contamination, Contaminated Land Report 11*, ISBN: 1844322955, 203 p.

US-EPA (2010) Reference Guide to non-combustion technologies for remediation of persistent organic pollutants in soil, second edition 2010.

VanDort, HM; Smullen, LA; May, RJ and Bedard D.L., 1997. Priming microbial meta-dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in Housatonic River sediments for decades, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 31 Issue: 11 Pages: 3300-3307

Van Dyke, Gulley, Lee and Trevors, 1993. Evaluation of microbial surfactants for recovery pollutants from soil of hydrophobic. Journal of Industrial Microbiology, 11 (1993) 163-170

Varanasi, P., Fullana, A., Sidhu, S., 2007. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. Chemosphere 66, 1031–1038.

Venkatachalam, K., Arzuaga, X., Chopra, N., Gavalas, V.G., Xu, J., Bhattacharyya, D., Hennig, B., Bachas, L.G., 2008. Reductive dechlorination of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) using palladium or palladium/iron nanoparticles and assessment of the reduction in toxic potency in vascular endothelial cells. J. Hazard. Mater. 159, 483–491.

Vasilyeva, G., Strijakova, E. 2007. Bioremediation of soils and sediments contaminated by polychlorinated biphenyls. Microbiol. 76, 639-653.

Vasilyeva, GK, Strijakova, ER, Nikolaeva, SN, Lebedev, AT, Shea, PJ, 2010. Dynamics of PCB removal and detoxification in historically contaminated soils amended with activated carbon, ENVIRONMENTAL POLLUTION, Volume: 158, Issue: 3, Pages: 770-777

Villacieros, M., Whelan, C., Macková, M., Molgaard, J., Sanchez-Contreras, M., Lloret, J., Aguirre de Cárcer, D., Oruezábal, R. I., Bolaños, L., Macek, T., Karlson, U., Dowling, D. N., Martín, M., Rivilla, R. 2005. Polychlorinated biphenyl rhizoremediation by *Pseudomonas fluorescens* F113 derivatives, using a *Sinorhizobium melioli* Nod system to drive bph gene expression. Appl. Environ. Microbiol. 71, 2687-2694.

Wang, Chuan-Bao and Wei-xian Zhang. 1997. "Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCB." *Environmental Science and Technology* 31(7):2154-2156.

Wang, Y, Zhou, DM, Wang, YJ, Wang, L, Cang, L, 2012. Automatic pH control system enhances the dechlorination of 2,4,4'-trichlorobiphenyl and extracted PCB from contaminated soil by nanoscale Fe⁰ and Pd/Fe⁰, ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH Volume: 19 Issue: 2 Pages: 448-457.

Wiedemeier, T.H., Rifal, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.W. 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents, John Wiley & Sons, New York.

Wiegel J., Wu.Q, 2000. Microbial Reductive Dehalogenation of Polychlorinated Biphenyls. FEMS Microbial Ecology 32(1): 1-15.

Wittich, R., Wolff, P. 2007. Growth of the genetically engineered strain *Cupriavidus necator* RW112 with chlorobenzoates and technical chlorobiphenyls. Microbiol. 153, 186-195.

Wu, Qingzhong, Joy E. M. Watts, Kevin R. Sowers, and Harold D. May. 2002. "Identification of a Bacterium That Specifically Catalyzes the Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls with Doubly Flanked Chlorines." *Applied and Environmental Microbiology* 68(2):807-812.

Wu B-Z, Chen H-Y, Wang S.J, Wai C.M, Liao W., Chiu KH, 2012. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*. 88 (2012) 757-768.

Yak, Hwa K., Bernd W. Wenclawiak, I. Francis Cheng, John G. Doyle, and Chien M. Wai. 1999. "Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Zerovalent Iron in Subcritical Water." *Environmental Science and Technology* 33(8):1307-1310.

Yak, Hwa K., Qingyong Lang, and Chien M. Wai. 2000. "Relative Resistance of Positional Isomers of Polychlorinated Biphenyls toward Reductive Dechlorination by Zerovalent Iron in Subcritical Water." *Environmental Science and Technology* 34(13):2792-2798.

Yadav, J.S., J.F. Quensen III, J.M. Tiedje, and C.A. Reddy. 1995. "Degradation of polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors 1242, 1254, and 260) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* as evidenced by congener-specific analysis." *Appl. Environ. Microbiol.* 61(7):2560-2565.

Yukselen-Aksoy, Khodadoust and Reddy, 2010. Destruction of PCB 44 in Spiked Subsurface Soils Using Activated Persulfate Oxidation, *Water Air Soil Pollut* (2010) 209:419–427

Zhang Z, Hu S, Baig SA, Tang J, Xu X., 2012. Catalytic dechlorination of Aroclor 1242 by Ni/Fe bimetallic nanoparticles, *J Colloid Interface Sci.* 2012 Nov 1;385(1):160-5. Epub 2012 Jul 16.

Zhu, N., Li, Y., Zhang, F., 2011. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 171, 919–925.

Zwiernik, Matthew J., John F. Quensen III, and Stephen A. Boyd. 1998. "FeSO₄ Amendments Stimulate Extensive Anaerobic PCB Dechlorination." *Environmental Science and Technology* 32(21):3360-3365.

Annexe 2

Revue bibliographique relative aux modèles de transfert particulaire et de prévisions des concentrations en PCB dans différents milieux

Une analyse bibliographique a été réalisée sur les modèles existants ou développés pour appréhender les phénomènes de transfert de particules et d'évolution des concentrations en PCB dans différents milieux tels que les eaux souterraines, les eaux superficielles, les sédiments et les poissons.

La recherche bibliographique effectuée s'est concentrée sur des sources d'information françaises et anglo-saxonnes.

En France, à l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle « clef en main » permettant d'apprécier d'un bout à l'autre de la chaîne (des eaux souterraines vers les poissons), l'évolution des concentrations en PCB. Les compétences sont relativement dispersées suivant les domaines d'intervention (hydrogéologie, hydraulique, hydrologie,....) néanmoins certaines sociétés spécialisées (HYDRATEC : groupe SETEC, SAFEGE, SOGREAH : groupe ARTELIA,...) dans le domaine de l'hydraulique disposent de compétences internes en modélisation. Ainsi, ces sociétés ont développés ou sont en train de développer des logiciels tels que :

« HYDRARIV » pour la société HYDRATEC qui est un outil de simulation des systèmes fluviaux (cf http://hydratesoft.free.fr/hydrariv_main.htm) :

- Comprendre le fonctionnement hydrologique et hydraulique d'un système fluvial, suivre la formation des apports à partir de la pluie, réaliser une étude globale d'aménagement de vallée,
- Evaluer l'impact hydraulique d'aménagements existants et projetés, tels que recalibrages, digues, barrages écrêteurs, aménagements de gravières,
- Cartographier des zones inondables avec report des hauteurs de submersion et du champs de vitesse dans le lit majeur,
- Dimensionner un aménagement ou un ouvrage hydraulique,
- Gérer les ouvrages hydrauliques afin de minimiser les impacts des crues,
- Évaluer l'impact des rejets polluants sur le milieu récepteur ou les mécanismes de sédimentation et d'érosion.

« TELEMAC » et « MASCARET » développés par ARTELIA pour le compte du Laboratoire National d'Hydraulique et Environnement d'Electricité De France (LNHE-EDF) ont pour objectifs la modélisation des écoulements, des processus de transport sédimentaire, de l'agitation des plans d'eau, de la qualité des eaux dans les milieux aquatiques tant continentaux que maritimes.

- Plus spécifiquement « TELEMAC » est un puissant outil intégré de modélisation dans le domaine des écoulements à surface libre. Les différents modules de simulation utilisent des algorithmes basés sur la méthode des éléments finis. L'espace est discrétisé sous forme de maillage non structuré à éléments triangulaires, ce qui permet en particulier de raffiner le maillage dans les zones présentant un intérêt particulier. Il n'est donc plus nécessaire d'avoir systématiquement recours à des modèles emboîtés comme c'est le cas avec la technique des différences finies. Par exemple, ce modèle a été couplé avec un autre « SUBIEF-2 » (qui permet d'étudier le transport de un ou plusieurs traceurs au sein d'un écoulement à surface libre) dans le cadre d'une étude de la dynamique hydro-sédimentaire de l'estuaire de la Rance (cf « apport de la

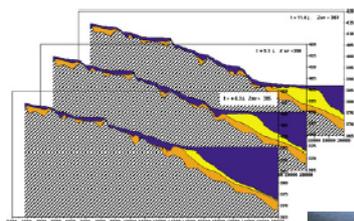
modélisation numérique à l'étude de la dynamique hydro-sédimentaire de l'estuaire de la Rance », Th.Denot et P.Lang).

- Le système « MASCARET » permet de couvrir un large champ d'études. Basé sur les équations de Saint-Venant, différents modules simulent sur des géométries réelles et sur de vastes domaines, divers phénomènes (http://www.sogreah.fr/contenu/innovation/PL_MASCARET_V6P1.pdf) :
 - Propagation de crues et modélisation des champs latéraux d'inondation (lit composé et casiers),
 - Onde de submersion résultant de rupture de barrages (ponctuelle ou en cascade),
 - Régulation des rivières aménagées,
 - Écoulement dans les torrents,
 - Intumescences (éclusées, mise en eau de canal),
 - Transport de sédiments cohésifs,
 - Qualité de l'eau (température, traceurs passifs...).

MASCARET présente aussi l'avantage de pouvoir être couplé à des modules complémentaires spécifiques à la représentation des phénomènes liés au transport de sédiments (« COURLIS ») et à la qualité de l'eau (« TRACER »). Ces modules utilisent les noyaux de base de calcul hydrodynamique filaire de MASCARET.

La sédimentologie : COURLIS

- Le code COURLIS utilise MASCARET pour traiter les problèmes de **sédiments cohésifs**.
- Il simule l'évolution des fonds liée au **dépôt** ou à l'**érosion** des sédiments et le flux de matières en suspension qu'ils induisent.
- L'hydraulique est recalculée sur des nouveaux fonds à chaque pas de calcul (couplage rétroactif avec le noyau de calcul non permanent fluvial ou transcritique).
- Il étudie en particulier l'impact sédimentaire des vidanges de retenue ou de chasse en période de crue.



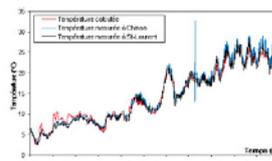
Evolution des fonds lors de la vidange de la retenue de Grangent : le dépôt initial de sédiment (orange) est érodé lors de la vidange et se redépote plus en aval (en jaune)

Vidange de la retenue de Grangent



La qualité d'eau : TRACER

- TRACER simule l'évolution d'un ou plusieurs **traceurs passifs**, éventuellement couplés, dans une rivière ou un réseau de rivières, et offre ainsi une structure permettant la programmation de modèles de qualité d'eau.
- TRACER est couplé avec le noyau hydraulique fluvial permanent ou non permanent et permet d'obtenir les évolutions temporelles et spatiales des concentrations en traceur(s) dans le réseau.
- Une bibliothèque de **modèles de qualité d'eau** est intégrée à l'outil. Elle contient cinq modèles de qualité d'eau :
 - O2 : modèle simplifié d'oxygène dissous,
 - BIOMASS : modèle de biomasse phytoplanctonique,
 - EUTRO : modèle d'oxygénation et d'eutrophisation,
 - MICROPOL : modèle d'évolution de micropolluants - de type métaux lourds ou radioéléments - avec prise en compte de leur interaction avec les matières en suspension,
 - THERMIC : modèle d'évolution de la température de l'eau sous l'influence des flux atmosphériques.



Application de THERMIC : Calcul de la température naturelle en Loire



La Loire

Figure 1 : Les modules complémentaires du système MASCARET
(Plaquette « Le système Mascaret, EDF, R et D, janvier 2008)

- Pour SAFEGE, la recherche bibliographique effectuée indique que les compétences de cette société en terme de modélisation se concentrent sur les écoulements dans des réseaux, notamment AEP et sans lien avec la problématique du site de La Pila.

Ce premier focus révèle que quelques outils de modélisation sont disponibles en France et utilisables directement dans le cadre de la problématique spécifique du site de La Pila. Néanmoins, la principale lacune concerne le fait qu'ils ne sont pas propre aux composés mis en jeu : les PCB.

Aux Etats-Unis, différentes publications ont été retrouvées qui traitent davantage des PCB. Si les principales références concernent des essais en laboratoire (sur des colonnes) sur des processus précis : adsorption / désorption, typologie des sédiments, facteurs influençant le transport des particules dans les eaux souterraines,... (cf Superfund Ground Water Issue, EPA/540/4-89/003, August 1989, Final Report ; defining and predicting PCB Fluxes and their ecological effects in stream and river systems for risk characterizations, R832213, EPA, September 2010). Néanmoins, différents modèles traitant de la problématique PCB ont été développés dans le cadre d'études. On peut, plus particulièrement, citer :

1. Evaluation of the State-of-the-Art Contaminated Sediment Transport and Fate Modeling System, EPA/600/R-06/108, September 2006. Ce guide présente le modèle « EFDC » pour Environmental Fluid Dynamics Code (Hamrick 1992) qui est un modèle 3D, du domaine public et qui permet d'évaluer le transport et l'évolution des concentrations en PCB dans les sédiments d'une rivière (Housatonic River) sur une période de plusieurs années. Cette étude a porté sur un tronçon d'environ 30 km et une simulation sur une période de 15 ans. Au terme de l'évaluation, ils se sont rendu compte que le modèle EFDC permettait d'obtenir des résultats tout à fait corrects selon certaines conditions de transport et de dépôt de sédiments. Ces résultats étaient notamment confortés par les petits pourcentages résiduels de solides et de PCB qui indiquaient que le modèle EFDC avait assuré la conservation de la masse des solides et des PCB dans l'ensemble du domaine du modèle. En effet, le tronçon étudié comportait des régimes hydrauliques et morphologiques radicalement différents. Ce modèle nécessite néanmoins de nombreuses informations pour bien assurer les étapes de calage et calibrage.
2. Hudson River PCBs, Revised Baseline Modeling Report, January 2000 (<http://www.epa.gov/hudson/rbmr-exsum.htm>). Ce rapport présente les résultats issus de l'application de modèles mathématiques de transport physique et chimique des PCB, comme la bioaccumulation des PCB dans la rivière Upper Hudson. Ce travail avait pour but de prévoir l'évolution des niveaux de PCB dans les sédiments de la rivière, dans l'eau et dans les poissons. Ce rapport fournit des prévisions dans des conditions de base (état initial), c'est-à-dire sans action de remediation sur les sédiments de la rivière contaminés aux PCB. Les concentrations en PCB obtenues à partir des modèles pour les sédiments, l'eau et les poissons ont alors été utilisées dans les études de risque sur la santé humaine et les écosystèmes. Les modèles sont utilisés dans l'étude de faisabilité pour aider à évaluer et comparer la pertinence de différents scénarios de réhabilitation.

Cette étude se décompose en 4 rapports :

- Rapports 1 et 2 relatifs aux modèles de transport,
- Rapports 3 et 4 relatifs aux modèles de bioaccumulation. Ces modèles sont alimentés par les valeurs obtenues à partir des modèles de transport.

Modèles de transport des sédiments :

Concernant le transport et le dépôt de sédiments, 2 modèles ont été utilisés et développés au fur et à mesure de l'étude : HUDTOX et DOSM,

« HUDTOX » est basé sur le principe de la conservation de la masse. Il simule le transport et le devenir des PCB dans la colonne d'eau et les sédiments mais pas dans les poissons. Le premier milieu considéré est l'eau, puis les particules en suspension et les sédiments, puis au final les poissons. Ces différents paramètres / coefficients sont intégrés dans le modèle en cohérence avec les mesures et observations de terrain.

« DOSM » (Depth Of Scour Model) est un modèle en 2 dimensions qui cible les phénomènes d'érosion des sédiments, notamment dans le cas d'événements de haut-débit. DOSM est lié à un modèle hydrodynamique qui prédit la vitesse et la contrainte de cisaillement (force de l'eau agissant à la surface des sédiments) dans le cas de forts débits. DOSM a été lié avec HUDTOX notamment pour prendre en compte la remobilisation (remise en suspension) des sédiments en fonction du débit.

Modèles de bioaccumulation :

3 modèles de bioaccumulation distincts mais complémentaires ont été élaborés dans le cadre de l'étude sur la Upper Hudson River. Ces modèles qui sont de plus en plus complexes ont été utilisés successivement et alimentés par les données/ résultats du modèle précédent :

- Tout d'abord, « Bivariate BAF (Bioaccumulation Factor) Analysis » basé sur une approche simple et guidé par des données empiriques. Il s'appuie sur les nombreuses données disponibles sur les concentrations en PCB dans l'eau et les sédiments et les rapportent à des concentrations mesurées dans les poissons. Cette approche empirique ne décrit pas les relations de causalité, ce modèle n'a pas été utilisé pour les prévisions mais pour identifier des espèces de poissons plus sensibles aux différentes sources de PCB,
- Le deuxième modèle utilisé « Empirical Probabilistic Food Chain Model » était un modèle probabiliste de transmission le long de la chaîne alimentaire. Ce modèle, plus sophistiqué, combine les concentrations en PCB disponibles avec l'écologie des espèces de poissons, les relations tout au long de la chaîne alimentaire chez les poissons (petits poissons, gros poissons, invertébrés dans la colonne d'eau et les sédiments). Ce modèle fournit des informations sur la gamme prévue d'incertitude et de variabilité associée à des estimations de concentrations en PCB dans les poissons,
- FISHRAND qui est un modèle prédictif basé sur le modèle de Gobas (1993-1995). Il fournit une représentation mécanistique, axée sur les processus de bioaccumulation des PCB qui varient dans le temps. Le modèle FISHRAND incorpore des distributions au lieu des estimations ponctuelles des paramètres d'entrée et calcule la répartition

des charges corporelles dans les poissons, ce qui permet d'obtenir, par exemple, la médian, moyen ou le 95^{ème} percentile. FISHRAND a été utilisé pour prédire les concentrations en PCB potentiellement mesurables dans les poissons et les hommes. Il a ainsi tout particulièrement été utilisé dans le cadre des études de risques.

Dans le cadre de cette étude, les principaux facteurs influençant les modèles ont également été déterminés : (hydrologie, teneur en MES et répartition des particules dans la colonne de sédiments pour HUDTOX ; teneurs en lipides dans les poissons, taux de COT dans les sédiments et coefficient de partage octanol /eau pour FISHRAND.

Conclusion générale :

La recherche bibliographique réalisée dans le cadre de cette étude révèle l'absence de modèles « globaux » permettant de simuler à partir d'un point de surveillance des eaux souterraines, les phénomènes de transport particuliers dans les eaux souterraines, d'adsorption / relargage des sédiments, le transport particulaire dans les sédiments et les eaux superficielles, in fine, les concentrations dans les poissons. En particulier, si des études et des modèles ont été développés et sont potentiellement disponibles pour prévoir la répartition et l'évolution des concentrations en PCB des sédiments jusqu'aux poissons, il n'existe, a priori, pas de modèle directement disponible caractérisant spécifiquement les transferts de PCB entre les eaux souterraines et les eaux superficielles.

Dans des études recouvrant ces différentes problématiques de transport entre les milieux, les modèles sont couplés les uns aux autres pour aboutir à une vision prédictive des concentrations dans le futur, notamment en vue d'une exploitation en terme de risque. Dans tous les cas, selon les différentes études consultées, l'approche par modélisation conduit à disposer de nombreuses séries de données ou chroniques dans les différents milieux (eaux souterraines, eaux superficielles, sédiments et poissons) afin de caler le ou les modèles dans des conditions très différentes (exemple : intégration du battement naturel de la nappe, variation du niveau d'eau en période d'étiage ou de crue, ou suivant le lâché d'un barrage).



**Centre scientifique et technique
Service Environnement et Procédés**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34