

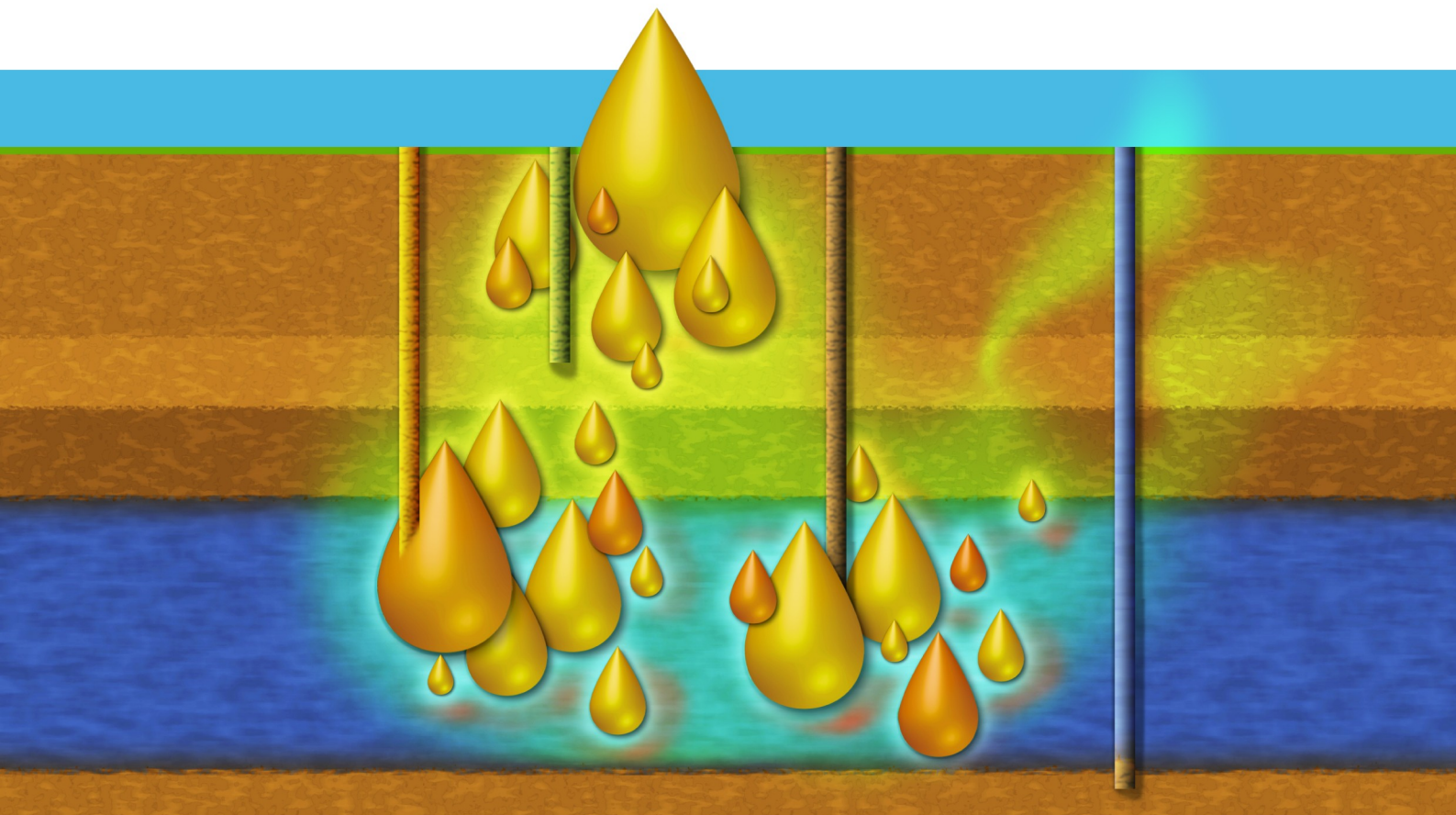


## Programme R&D MACAOH (2001-2006)

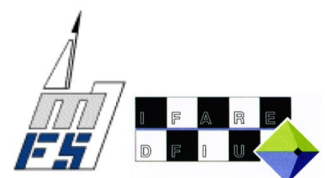
(Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des composés Organo-Halogénés)

# CARACTÉRISATION DANS LES AQUIFÈRES D'UNE ZONE SOURCE CONSTITUÉE D'ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES

GUIDE MÉTHODOLOGIQUE



**CONNAÎTRE POUR AGIR**



Crédit illustration de couverture et maquette intérieure : V-TECHNOLOGIES pour l'ADEME

Coordination technique : Claude MOUTON – Département Sites et Sols Pollués – ADEME Angers

Suivi communication : Agnès HEYBERGER – Service Communication Professionnelle et Éditions – ADEME Angers

## A consulter également :

### **Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH.**

Pour télécharger : [www.ademe.fr/publications](http://www.ademe.fr/publications) (document en téléchargement)

### **Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH.**

Pour télécharger : [www.ademe.fr/publications](http://www.ademe.fr/publications) (document en téléchargement)



#### **L'ADEME en bref**

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Elle participe à la mise en oeuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines (la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit) et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)



© ADEME 2007

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (Art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (Art. L 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

**Le présent ouvrage a été élaboré par :**

- ▲ **Jean-Marie CÔME** (BURGÉAP, Directeur Recherche & Développement)  
Coordonnateur du programme MACAOH
- ▲ **Marcel ROPARS** (Institut Français du Pétrole, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Sébastien KASKASSIAN** (BURGÉAP, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Olivier RAZAKARISOA** (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides / Institut Franco Allemand de Recherche sur l'Environnement, Ingénieur de Recherche CNRS)
- ▲ **Michel QUINTARD** (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, Directeur de Recherche CNRS)  
Expert scientifique du programme MACAOH
- ▲ **Gerhard SCHÄFER** (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, Professeur de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, Directeur de l'IFARE)
- ▲ **Frank HAESELER** (Institut Français du Pétrole, Chef du département géochimie, Chef de Projet Sites Pollués)

**Responsable du programme MACAOH pour l'ADEME :**

- ▲ **Claude MOUTON**, Ingénieur au Département Sites et Sols Pollués

L'ADEME et les membres du groupement MACAOH (BURGÉAP, IFP, IMFS/IFARE, IMFT) remercient les laboratoires qui ont accepté de participer aux essais exploratoires concernant les analyses dans les sols : ALCONTROL, ANALYTICO, LEM LABORATOIRES et WESSLING.

L'interprétation des résultats issus de la mise en œuvre des recommandations du guide est de la seule responsabilité des utilisateurs du présent document.  
Les mentions de noms commerciaux ne constituent pas une recommandation à leur utilisation.

Le présent document s'inscrit dans une collection d'ouvrages relatifs au programme MACAOH :

## Rapports d'études

**Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006, 262p..**

[Mots-clés : milieu poreux, aquifère, saturation résiduelle, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, déconvolution, traçage bisoluble]

**Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison. Rapport final ADEME, Volume II, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Quintard M., Schäfer G., Côme J.M., Mosé R., Kaskassian S., Delaplace P., Nex F., Haeseler F., 2006, 144p.**

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

## Guides méthodologiques

**Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques - Guide méthodologique ADEME** - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Kaskassian, S., Ropars M., Razakarisoa O., Quintard M., Schäfer G., Haeseler F., 142 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

**Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME** - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Ropars M., Kaskassian, S., Quintard M., Vogel T., Razakarisoa O., Nex F., Schäfer G., Haeseler F., 230 p.

[Mots-clés : aquifère, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dichloroéthylène, chlorure de vinyle, éthène, éthane, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, atténuation naturelle, bilan de masse]

**Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME** - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Quintard M., Schäfer G., Mosé R., Delaplace P., Haeseler F., 191 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu souterrain, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Les trois guides méthodologiques sont téléchargeables sur le site Internet de l'ADEME ([www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)).

Par ailleurs, une thèse de Doctorat co-dirigée par G. SCHÄFER (IMFS/IFARE) et T. VOGEL (U. Lyon I), et co-financée par l'ADEME et BURGÉAP, a été réalisée en synergie avec le programme MACAOH :

**Nex F., 2004.** Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

# Sommaire

<b>RÉSUMÉ</b>	<b>7</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>10</b>
1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH.....	10
1.2 Contexte.....	10
1.3 Objectifs et contenu du guide méthodologique.....	13
<b>2 MÉCANISMES EN JEU DANS LA ZONE SOURCE</b>	<b>15</b>
2.1 Les divers états physiques des organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain.....	15
2.2 Les écoulements polyphasiques.....	16
2.3 Les concepts de saturation et de saturation résiduelle.....	18
2.3.1 Définitions.....	18
2.3.2 Valeurs de saturations résiduelles.....	19
2.4 La dissolution.....	20
2.4.1 Equilibre local et non-équilibre local.....	20
2.4.2 Les modèles de dissolution.....	20
2.4.3 Estimation des coefficients cinétiques de transfert de masse.....	23
2.4.4 Estimation pratique des concentrations d'équilibre.....	24
2.5 La biodégradation.....	25
<b>3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE</b>	<b>28</b>
3.1 Démarche préconisée.....	28
3.2 Pré-diagnostic (étape 1).....	32
3.3 Détermination de la composition de la phase organique.....	32
<b>4 MÉTHODE 1 : PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLS</b>	<b>33</b>
4.1 Contexte .....	33
4.1.1 La méthode USEPA 5035A.....	33
4.1.2 La norme NFISO 22155.....	34
4.1.3 Développement d'un protocole dérivé de la méthode USEPA/5035A.....	35
4.2 Protocole de prélèvement et d'analyse des sols.....	45
4.2.1 Etape n°1 : préparation des flacons au laboratoire .....	45
4.2.2 Etape n°2 : prélèvement des échantillons et extraction sur site .....	46
4.2.3 Etape n°3 : analyse au laboratoire .....	48
4.2.4 Etape n°4 : compte rendu du laboratoire.....	49
4.3 Estimation des saturations à partir des concentrations dans les sols.....	51
4.3.1 Approche complète (prise en compte du polluant sous toutes ses phases).....	51
4.3.2 Approche simplifiée pour les fortes concentrations.....	52
4.3.3 Approche simplifiée pour les faibles concentrations.....	55
4.4 Interpolation spatiale des saturations en vue d'estimer les volumes de la phase organique et de la zone source.....	57
4.4.1 Visualisation du champ 3D de saturations.....	57
4.4.2 Estimation du volume de phase organique.....	59
4.4.3 Estimation du volume de la zone source.....	60
<b>5 MÉTHODE 2 : PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU</b>	<b>61</b>
5.1 Méthodes de prélèvement d'eau.....	61

5.2 Confrontation des concentrations mesurées vis-à-vis des concentrations d'équilibre.....	63
5.3 Interpolation spatiale et cartographie des concentrations dans l'eau.....	67
5.4 Comparaison des méthodes n°1 (sols) et n°2 (eau).....	68
<b>6</b> BIBLIOGRAPHIE.....	70
<b>7</b> GLOSSAIRE.....	72
<b>8</b> ABRÉVIATIONS.....	76
<b>9</b> RÉFÉRENCES NORMATIVES.....	77
<b>10</b> NOMENCLATURE.....	79
<b>11</b> LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES.....	80
<b>ANNEXE I</b> PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES.....	84
<b>ANNEXE II</b> TECHNIQUES DE PRÉ-DIAGNOSTIC POUR CARACTÉRISER UNE ZONE SOURCE.....	87
<b>ANNEXE III</b> TECHNIQUES NON OPÉRATIONNELLES DE CARACTÉRISATION D'UNE ZONE SOURCE.....	93
<b>ANNEXE IV</b> DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE.....	105
<b>ANNEXE V</b> TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENT D'EAU INTERSTITIELLE À L'AVANCEMENT.....	110
<b>ANNEXE VI</b> TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE D'EAU MULTI-NIVEAUX.....	119
<b>ANNEXE VII</b> MATÉRIEL DÉDIÉ AU PRÉLÈVEMENT DE PHASE ORGANIQUE.....	136
<b>PRESENTATION DES PARTENAIRES.....</b>	139
<b>LES AUTEURS.....</b>	142

## RÉSUMÉ

Dans le contexte des sites et sols pollués par des composés organo-chlorés aliphatiques, la caractérisation des zones sources (milieu poreux comprenant de la phase organique) revêt une importance capitale car sa géométrie, sa composition et son volume de polluant conditionnent très largement l'évolution à terme des concentrations dans les panaches de composés dissous et gazeux.

La localisation d'une zone source est cependant un objectif difficile à atteindre en raison de sa taille généralement limitée (quelques dizaines de m<sup>2</sup>) et des (très) fortes hétérogénéités de répartition des organo-chlorés dans le milieu souterrain. La recherche directe de phase organique par le biais de prélèvements et d'analyses de sols est rarement couronnée de succès. Ce constat a motivé le développement de différentes méthodes et techniques dont la plupart font encore l'objet de travaux de Recherche & Développement.

A partir d'un état de l'art et des travaux menés dans le cadre du programme MACAOH (laboratoire, site contrôlé, sites industriels), **deux méthodes sont préconisées pour caractériser une zone source** :

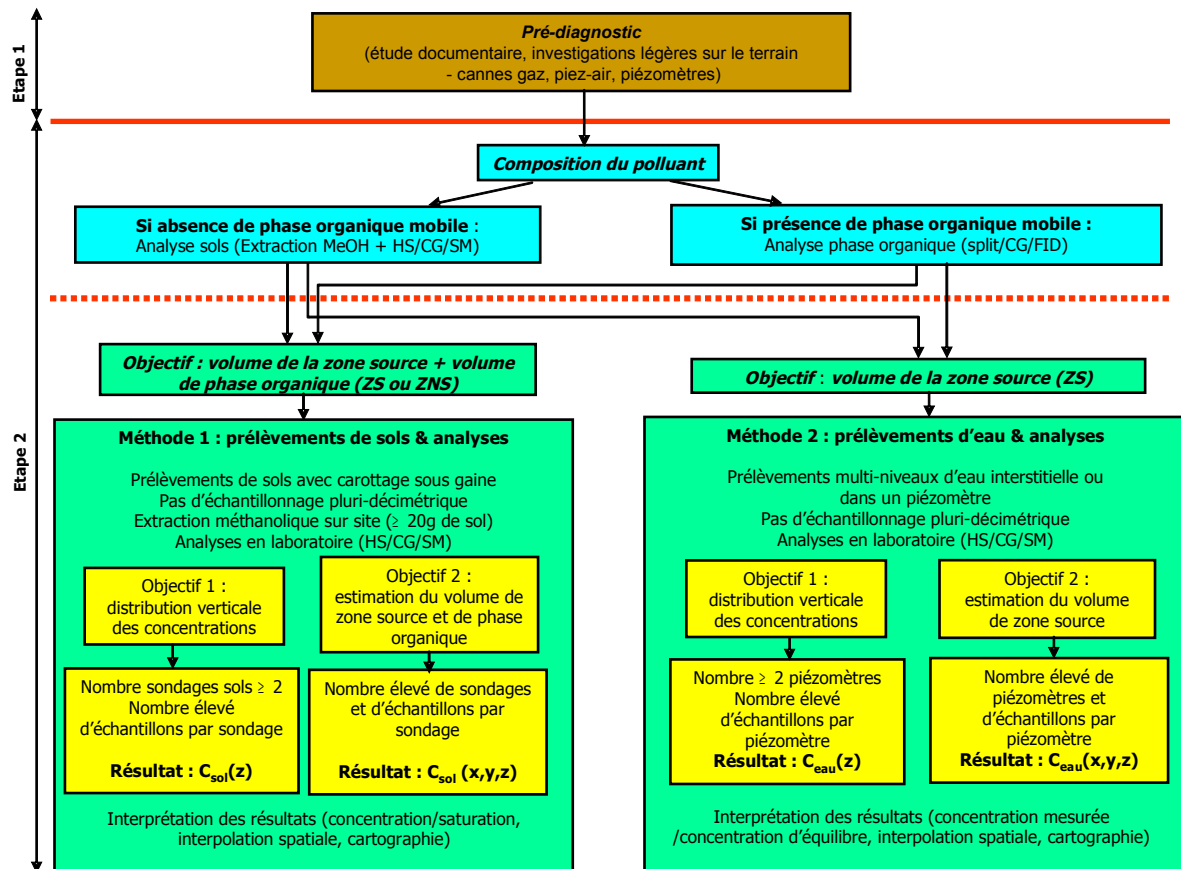
- ◆ **méthode 1 : prélèvement d'échantillons de sols, analyse des concentrations en organo-chlorés, interprétation des concentrations en saturations en phase organique, interpolation spatiale et cartographie.** Cette méthode est applicable à une zone source présente dans la zone saturée comme dans la zone non saturée. Elle permet de **déterminer le volume de la zone source et le volume de la phase organique (ainsi que la répartition spatiale des saturations)** ;
- ◆ **méthode 2 : prélèvement d'échantillons d'eau, analyse des concentrations en organo-chlorés, discussion vis-à-vis des concentrations d'équilibre, interpolation spatiale et cartographie.** Cette méthode est applicable à une zone source présente dans la zone saturée uniquement (ce qui représente néanmoins la majorité des cas d'étude). Elle permet **d'estimer le volume de la zone source mais pas de déterminer le volume de phase organique**, une large gamme de saturations en phase organique générant une même concentration dans l'eau.

La troisième composante de la caractérisation d'une zone source, **la composition de la phase organique**, est estimée par une analyse directe de la phase organique lorsque celle-ci est présente dans un piézomètre (prélèvement de phase organique mobile). Le cas échéant (cas le plus fréquent), la composition est estimée à partir des concentrations d'échantillons de sols les plus pollués.

L'application des deux méthodes sur un site industriel nécessite cependant de réaliser au préalable un **pré-diagnostic** permettant de localiser grossièrement la zone source. En effet, vu la taille limitée d'une zone source et les (très) fortes hétérogénéités de répartition de la phase organique, **il est nécessaire de caractériser la pollution avec un pas d'échantillonnage petit (pluridécimétrique, au moins dans les zones présentant de forts contrastes de perméabilité)**. Un tel niveau de détail dans la caractérisation doit bien entendu être limité à la seule zone source, d'où la nécessité d'un pré-diagnostic.

**Ainsi, la démarche recommandée comprend les étapes suivantes :**

- ◆ étape 1 : **pré-diagnostic**
- ◆ étape 2 : **caractérisation de la zone source.** Cette étape peut être subdivisée en deux phases même si elles sont réalisées de façon concomitante dans le temps :
  - détermination de la composition du polluant, à partir de sondages dans les sols ou de prélèvements dans des piézomètres ;
  - estimation du volume de la zone source et du volume de phase organique (méthode n°1) ou estimation du volume de la zone source seulement (méthode n°2).



## Méthode n°1

Cette méthode repose sur le prélèvement et l'analyse d'échantillons de sols. Au vu des fortes hétérogénéités de répartition du polluant et des incertitudes liées au prélèvement et à l'analyse des échantillons de sols, **un protocole comprenant toute la chaîne de prestations allant du prélèvement sur site au rendu par le laboratoire a été développé.** Il a comme principales caractéristiques l'examen systématique et régulier des sols avec la profondeur, l'échantillonnage d'un volume important de sols (20 g pour les sables, limons et argiles, 50 g pour les granulométries supérieures et les matériaux indurés), une extraction méthanolique sur site, l'utilisation d'un SIE (standard interne d'extraction) avec une correction des résultats à l'aide du SIE et un rendu du laboratoire permettant au bureau d'études (ou au donneur d'ordre) d'exercer un contrôle de la validité des résultats.

L'intérêt principal de la méthode est de quantifier le volume de phase organique, ce qui est une information nécessaire pour répondre à différentes problématiques : estimer la durée de vie de la zone source, estimer l'évolution dans le temps des concentrations dans le panache d'eau souterraine en aval de la zone source, sélectionner et dimensionner un dispositif de dépollution, étudier la faisabilité d'une Atténuation Naturelle sous Surveillance, ....

Les principales limitations de la méthode sont par contre la très faible représentativité spatiale de l'échantillon de sol et les incertitudes liées à l'interprétation des concentrations en saturations.



## Méthode n°2

Cette méthode repose sur le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau au droit et à proximité de la zone source. Les spécificités de cette méthode concernent :

- ◆ **d'une part, les outils de prélèvement d'eau** : pour une représentation 2D (plan XY) des concentrations dans la nappe, des prélèvements moyens à la pompe sont suffisants. Par contre, pour une représentation 3D, il est nécessaire de mettre en œuvre des outils de prélèvement multi-niveaux qui sont de deux types :
  - **des préleveurs d'eau interstitielle à l'avancement**. Cette technique consiste à prélever de l'eau interstitielle du milieu poreux lors de la descente d'un carottier dans le milieu souterrain ;
  - **des échantillonneurs d'eau multi-niveaux** placés dans un piézomètre. Deux catégories sont à distinguer : les préleveurs actifs, avec un prélèvement d'eau dans une chambre de pompage limitée par des packers, et les préleveurs passifs utilisant le principe de la diffusion moléculaire.
  
- ◆ **d'autre part, l'interprétation des données de concentration dans l'eau, qui nécessite une discussion du ratio « concentration mesurée / concentration d'équilibre » significatif de la présence d'une phase organique.**

**Les piézomètres devront être impérativement crépinés jusqu'au droit des niveaux fortement pollués**, souvent situés à proximité des interfaces à fort contraste de perméabilité (c'est-à-dire crépinés sur quelques décimètres dans l'horizon peu perméable<sup>1</sup>).

Les préleveurs d'eau interstitielle à l'avancement sont recommandés en priorité, car ils sont les plus performants pour mettre en évidence de très fortes hétérogénéités de concentration. Cette recommandation doit cependant tenir compte de contraintes fortes (un seul préleveur de cette catégorie est disponible, surcoût éventuel vis-à-vis de l'utilisation de préleveurs d'eau multi-niveaux, limitations techniques) qui peuvent conduire le prestataire à sélectionner un préleveur d'eau multi-niveaux.

Concernant les préleveurs d'eau multi-niveaux, de nombreux travaux de R&D sont en cours, y compris sur les outils commercialisés, et un consensus ne semble pas encore se dégager dans la littérature. Le retour d'expérience limité du groupement MACAOH indique que le DMLS est le dispositif le mieux qualifié pour restituer des profils contrastés.

L'intérêt principal de cette méthode est inhérent à la matrice eau : les concentrations dans l'eau sont représentatives d'un volume poreux plus important et forment généralement un panache de composés dissous spatialement plus cohérent que les concentrations dans les sols. De façon générale, il est ainsi plus facile de mettre en évidence de fortes concentrations dans l'eau révélatrices d'une phase organique que de localiser la phase organique à partir de concentrations dans les sols. Le tracé de l'enveloppe de la zone source permet d'estimer le flux de composés dissous à l'instant  $t$  de l'étude et le volume d'aquifère comprenant de la phase organique.

Hormis les limites intrinsèques à la méthode (pas d'estimation des saturations en phase organique), les limitations concernent le volet métrologie (l'utilisation de nombreuses techniques d'échantillonnage multi-niveaux étant encore innovante) et les incertitudes liées à l'interprétation des concentrations mesurées.

Le présent guide méthodologique est destiné d'une part à des prestataires (bureaux d'études, organismes de recherche, ...) et d'autre part à des donneurs d'ordre (industriels, ...).

Dans ce contexte, **deux niveaux de lecture sont proposés**. Le chapitre 2 (concepts) est destiné plus spécifiquement aux prestataires.

S'agissant d'un domaine mettant en œuvre des compétences techniques pointues dans de nombreux domaines scientifiques, il apparaît par ailleurs important de souligner que ce guide méthodologique ne peut se substituer à l'expertise du prestataire.

<sup>1</sup> Il faudra cependant veiller à ne pas percer l'horizon peu perméable et risquer ainsi de provoquer une pollution de l'aquifère sous-jacent.

# 1 INTRODUCTION

## 1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH

L'ADEME a engagé en 2001 un important programme d'études et de recherches sur le comportement et le devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères. Dénommé **MACAOH** (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), ce programme a été réalisé par un groupement composé d'un bureau d'études, BURGÉAP, et de trois organismes de recherche, l'IFP (Institut Français du Pétrole), l'IMFS/IFARE (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) et l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse). Réalisé sur 5 ans (10/2001-09/2006), il est structuré en quatre thèmes :

- ◆ **Thème 1 - Etat des connaissances** sur le devenir et le comportement des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères ;
- ◆ **Thème 2 - Localisation et caractérisation des zones sources** (zones d'aquifère comprenant de la phase organique mobile et/ou immobile). Ce thème est décliné sous forme d'expérimentations en colonne de laboratoire, de travaux sur le bassin expérimental SCERES<sup>2</sup> et sur deux sites industriels<sup>3</sup> (alluvions sablo-graveleuses et alluvions limono-argileuses). Différentes méthodologies ont été mises en œuvre : échantillonnage de sols multi-niveaux, échantillonnage d'eau multi-niveaux, utilisation de traceurs à solubilité partagée phase organique/eau ;
- ◆ **Thème 3 - Atténuation naturelle** : mise en évidence et quantification des différents mécanismes d'atténuation des zones sources et des panaches (composés dissous et composés gazeux), avec un accent particulier porté sur les mécanismes de biodégradation. Comme pour le thème 2, des expérimentations ont été menées aux 3 échelles, avec estimation des mécanismes de transfert entre phases (dissolution, volatilisation, sorption), des mécanismes de biodégradation (évaluation des protocoles existants, microcosmes, identification de bactéries par PCR (Polymerase Chain Reaction)) et une approche par bilan de masse ;
- ◆ **Thème 4 - Modélisation** : prédiction du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques à l'aide d'outils de calcul. Les travaux comprennent une analyse critique des différentes approches et outils de calcul (pour l'essentiel des codes numériques mais également quelques solutions analytiques), l'élaboration d'une typologie des situations à modéliser avec définition des fonctionnalités et des données nécessaires, des tests de performance des outils de calcul dans le cadre d'un programme d'inter-comparaison associant les partenaires de MACAOH et 8 équipes de modélisateurs provenant d'organismes publics et privés.

Les objectifs visés étaient, d'une part, de contribuer à combler les lacunes en matière de compréhension et de connaissances appliquées et, d'autre part, d'élaborer trois guides méthodologiques relatifs aux thèmes « Caractérisation d'une zone source », « Atténuation naturelle » et « Modélisation ».

## 1.2 Contexte

Depuis les années 1950, suite à une industrialisation croissante, les cas de pollution de sites par des composés organo-halogénés se sont multipliés en Europe et en Amérique du Nord. Parmi ces composés, la famille la plus souvent rencontrée est celle des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chlorométhanes, les chloroéthanes et les chloroéthènes. Les composés organo-chlorés aliphatiques sont très largement utilisés comme solvants dans l'industrie chimique et mécanique (nettoyage à sec des vêtements, dégraissage de pièces métalliques, extraction des huiles et des graisses, fabrication de peintures, de vernis, de colles, etc.). Parmi les autres familles, les aromatiques chlorés, les

<sup>2</sup> Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols, situé à l'IFARE à Strasbourg (bassin enterré et instrumenté de dimensions 25 m x 12 m x 3 m reconstituant un aquifère alluvial).

<sup>3</sup> Un « site industriel » est défini comme un lieu de stockage et/ou de manipulation de composés organo-chlorés. Si les sites industriels, au sens strict du terme, sont les premiers concernés, d'autres utilisateurs tels que les activités de services (blanchisseries, ...), sont également concernés.

polychlorobiphényles et les chlorophénols sont à citer plus particulièrement, mais elles représentent des proportions sensiblement moindres que les organo-chlorés aliphatiques en terme d'occurrence d'aquifères pollués. En conséquence, **seule la famille des organo-chlorés aliphatiques a été étudiée dans le cadre du programme MACAOH**. Dans la suite du guide méthodologique, le terme **organo-chloré** sera utilisé pour désigner les composés organo-chlorés aliphatiques.

Les composés organo-chlorés aliphatiques correspondent à des **liquides non miscibles dans l'eau et plus denses que l'eau** (à l'exception notable du chlorure de vinyle, du chlorométhane et du chloroéthane). De ce fait, lors d'un déversement d'organo-chlorés sur le sol, les mécanismes de propagation peuvent être décrits en deux processus distincts et successifs (Figure 1) :

- **un déplacement multiphasique dans le milieu souterrain** (triphasique dans la zone non saturée et diphasique dans la zone saturée). Le milieu souterrain est un milieu poreux<sup>4</sup> dans lequel les phénomènes capillaires jouent un rôle prépondérant. Lors d'un écoulement multiphasique dans un milieu poreux, la **phase organique** (phase liquide non aqueuse constituée par un ou plusieurs composés organo-chlorés aliphatiques) se déplace par gravité dans le sol laissant derrière elle une zone à **saturation résiduelle** (absence de mobilité de la phase organique). L'écoulement s'arrêtera si le volume de polluant est insuffisant pour maintenir une saturation supérieure à la saturation résiduelle. Cela conduit au sein du milieu poreux à une **zone source**<sup>5</sup> (dénommée également corps d'imprégnation) de dimension limitée par rapport aux dimensions caractéristiques de l'aquifère. Elle comprend des lentilles fortement dispersées (du fait de la **faible viscosité** des organo-chlorés) de faible dimension et éventuellement des lentilles de plus grande dimension à l'interface entre des niveaux présentant des contrastes élevés de perméabilité (Figure 1).

Etant donné que la densité des organo-chlorés est généralement supérieure à 1, une phase organique a comme spécificité de s'écouler gravitairement sous le niveau de la nappe, d'où la terminologie anglophone de DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) utilisée couramment pour différencier cette classe de composés de celles des LNAPL<sup>6</sup> (Light Non Aqueous Phase Liquid) ;

- **le développement d'un panache de composés dissous dans l'eau de nappe par solubilisation du (ou des) composés présent(s) dans la zone source et le développement d'un panache de composés gazeux dans l'air de la zone non saturée par volatilisation du (ou des) polluant(s) présent(s) dans la zone source et/ou présent(s) dans l'eau de nappe**. Du fait de la lenteur des transferts par dissolution et volatilisation, la disparition de la zone source est un mécanisme très long (plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années) en regard du déplacement multiphasique (quelques jours à quelques semaines dans un milieu sableux).

**Le panache de composés dissous**, en général d'extension largement plus grande que la dimension caractéristique de la zone source, se développe dans la nappe essentiellement par convection. Le niveau de concentration dans le panache est déterminé par les propriétés hydrodispersives de l'aquifère, les propriétés physico-chimiques des phases et composés considérés, les hétérogénéités de la répartition du polluant et du milieu poreux, mais également par des aspects dynamiques : cinétiques de dissolution, de volatilisation, de sorption et éventuellement réactions chimiques et biochimiques. Les différents mécanismes en jeu conduisent à une atténuation naturelle des concentrations dans la nappe.

**Le panache de composés gazeux** se développe principalement à la verticale de la zone source et est essentiellement contrôlé par la diffusion. On observe néanmoins un transfert progressif par volatilisation des composés dissous (transportés par la nappe) vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère et inversement (en particulier par lessivage des gaz par la pluie).

<sup>4</sup> Le programme MACAOH est dédié uniquement aux milieux poreux.

<sup>5</sup> Une zone source comprend de la phase organique immobile et éventuellement de la phase organique mobile

<sup>6</sup> Les 2 termes LNAPL et DNAPL sont inclus dans le terme plus général de NAPL (Non Aqueous Phase Liquid)

Les principales propriétés physico-chimiques des organo-chlorés aliphatiques sont présentées de façon synthétique dans le tableau 1 et de façon détaillée en Annexe I.

### Migration dans le milieu souterrain des composés organo-chlorés aliphatiques

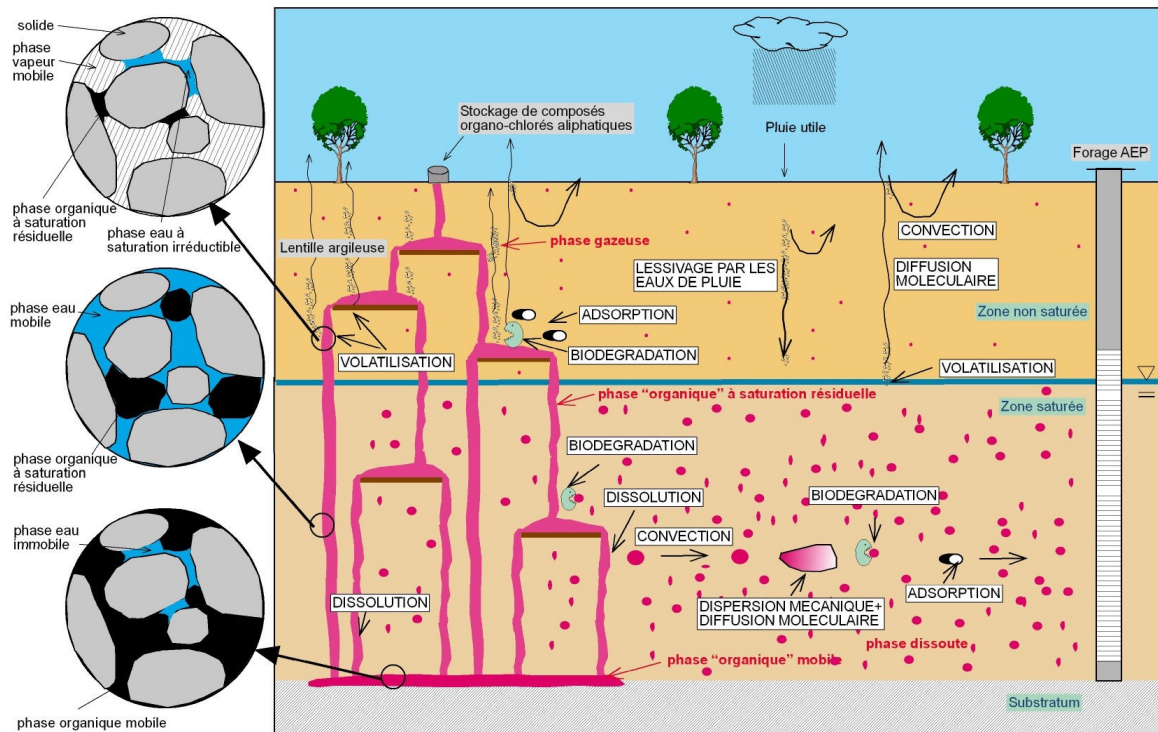


FIGURE 1 - MÉCANISMES EN JEU DANS LE DEVENIR D'UNE POLLUTION DE TYPE ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LE MILIEU SOUTERRAIN

#### Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques (chlorométhanes, chloroéthanes, chloroéthènes)

- Densité (à l'état liquide) : plus dense que l'eau (entre 1,1 et 1,6), à l'exception des CV, CM et CA (environ 0,9)
- Viscosité dynamique : plus faible que celle de l'eau (entre 0,18 et 0,97 cP à T=20°C), hormis le 112-TCA (1,69 cP), le 1122-PCA (1,77 cP) et le PeCA (2,45 cP)
- Température d'ébullition : 3 composés sont à l'état gazeux à température ambiante (-24°C pour le CM, -14°C pour le CV, 12°C pour le CA). Les autres composés sont à l'état liquide à température ambiante tout en présentant un caractère volatil marqué (35°C < T<sub>e</sub> < 162°C)
- Solubilité (dans l'eau) : les valeurs sont élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec 2 ordres de grandeur entre le composé le moins soluble (PCE, 150 mg/L) et le plus soluble (DCM, 19 400 mg/L). La plupart des valeurs sont comprises entre 1 000 et 5 000 mg/L (T=25°C)
- Pression de vapeur saturante : les valeurs sont également élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau avec 3 ordres de grandeur entre le composé le moins volatil (PeCA, 0,47 KPa) et le plus volatil (CM, 574 KPa, T=25°C)
- Constante de Henry : les valeurs sont comparables à celles des hydrocarbures monoaromatiques, mais avec une plus forte variabilité : 2 ordres de grandeur entre le composé ayant le plus d'affinité pour l'eau (1122-PCA, 0,04 KPa.m<sup>3</sup>/mol) et celui qui en a le moins (CT, 2,97 KPa.m<sup>3</sup>/mol, T=25°C)
- Coefficient de partage carbone organique / eau : les valeurs sont globalement plus faibles que celles d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec des valeurs généralement comprises entre 1,3 et 2,0 (Log K<sub>oc</sub>). Ces valeurs indiquent une faible capacité des organo-chlorés à s'adsorber sur la matrice solide.

TABEAU 1 - PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES

Les composés organo-chlorés aliphatiques présents dans les aquifères ont longtemps été négligés malgré leur toxicité, et leur prise en compte quantitative dans les décrets concernant la qualité des eaux et de l'air est relativement récente. La prévision du comportement des organo-chlorés dans les aquifères se heurte à une triple difficulté :

- ◆ **la caractérisation de la zone source**, laquelle comprend formellement la localisation du corps d'imprégnation, l'estimation du volume de phase organique et la détermination de la composition de cette phase organique. Compte tenu de la répartition fortement dispersée de la phase organique, l'évaluation du volume de la zone source et de sa localisation spatiale sont des questions auxquelles il est particulièrement difficile de répondre. La littérature est peu prolixe sur ce sujet, à la fois sur les outils métrologiques et les méthodologies disponibles ;
- ◆ **l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle**. Des interrogations fortes subsistent quant à la quantification des mécanismes d'échanges entre phases (aspects cinétiques, prise en compte des hétérogénéités) et de la biodégradation (dégradation séquentielle fonction des conditions redox, rôle des facteurs limitants et des autres composés organiques, outils disponibles pour estimer les cinétiques dans un milieu naturel) ;
- ◆ **la modélisation**. Les approches quantitatives et prospectives (évolution des concentrations dans l'espace et dans le temps) exigées par les diagnostics de pollution s'appuient généralement sur la modélisation. Cette démarche nécessite dans certains cas des modélisations plus complexes que les modélisations hydrogéologiques classiques (généralement monophasiques) pratiquées en routine par les bureaux d'études. Ainsi, une clarification des mécanismes en jeu et des fonctionnalités minimales associées en fonction des typologies de problèmes est nécessaire. Des questions récurrentes demeurent posées quant aux données nécessaires au modèle et à leur mode d'acquisition (terrain, laboratoire, ...). Par ailleurs, l'adéquation de l'outil de calcul à une problématique donnée constitue l'une des questions majeures du donneur d'ordre qui n'a généralement ni la culture technique spécifique, ni un argumentaire suffisant dans l'offre du prestataire, pour juger de la validité et de la pertinence de l'outil de calcul proposé. Enfin, face à l'absence de guides de bonnes pratiques et au déficit de traçabilité des travaux effectués, la rédaction d'un guide méthodologique s'avère nécessaire, à la fois pour les donneurs d'ordre mais également pour les prestataires.

### 1.3 Objectifs et contenu du guide méthodologique

Ce guide méthodologique a trait à la caractérisation d'une zone source, laquelle comprend trois aspects :

- ◆ la détermination de la composition de la phase organique, objectif facilement réalisable à partir d'une analyse de phase organique ou éventuellement de quelques échantillons de sols fortement pollués ;
- ◆ la localisation de la zone source, qui se traduit a minima par l'identification de quelques échantillons de sols ou d'eau présentant des concentrations révélatrices de la présence d'une phase organique, et au mieux par la géométrie et le volume de la zone source ;
- ◆ la quantification du volume de phase organique à partir de la distribution des saturations, objectif délicat à atteindre.

Pour caractériser une zone source, deux méthodes sont proposées, chacune ayant une finalité différente :

- ◆ **une méthode fondée sur le prélèvement et l'analyse de sols**, avec un protocole innovant développé dans le cadre de MACAOH. L'interprétation des données de concentration en saturation en phase organique, puis leur interpolation spatiale, permet d'estimer le volume (et la géométrie) de la zone source ainsi que le volume de phase organique ;
- ◆ **une méthode fondée sur le prélèvement et l'analyse d'eau**, avec diverses techniques de prélèvement multi-niveaux. L'interprétation des concentrations mesurées vis-à-vis des concentrations d'équilibre permet d'identifier la présence de phase organique dans la zone saturée, la visualisation 3D des concentrations permettant ensuite de tracer le périmètre de la zone source. Il n'est par contre pas possible de déduire des saturations en phase organique à partir des concentrations dans l'eau, et donc d'estimer le volume de phase organique présent dans la zone source.

Etant donné la taille limitée d'une zone source (généralement quelques dizaines de m<sup>2</sup>) et les fortes hétérogénéités de répartition de la phase organique, il est nécessaire, pour les deux méthodes, de caractériser la pollution avec un pas d'échantillonnage petit (pluridécimétrique, a minima dans les zones présentant de forts contrastes de perméabilité). Un tel niveau de détail dans la caractérisation doit bien entendu être limité à la seule zone source, ce qui impose de réaliser au préalable un **pré-diagnostic** permettant de localiser grossièrement la zone source.

Ce guide méthodologique est présenté selon l'articulation suivante :

- ◆ une introduction à quelques concepts nécessaires à l'interprétation des données (principalement les concepts de saturation résiduelle et de dissolution),
- ◆ une présentation de la méthodologie générale, comprenant une étape de pré-diagnostic et une étape de caractérisation de la zone source,
- ◆ un exposé de la méthode de caractérisation fondée sur le prélèvement et l'analyse de sols,
- ◆ un exposé de la méthode de caractérisation fondée sur le prélèvement et l'analyse d'eau.

Le document présente par ailleurs en annexe un certain nombre d'outils permettant de mettre en œuvre ces deux méthodes.

## 2 MÉCANISMES EN JEU DANS LA ZONE SOURCE

Dans ce chapitre, sont présentés les notions clés permettant d'interpréter les données de concentrations dans les sols et dans les eaux, qui se résument essentiellement au concept de saturation résiduelle et au mécanisme d'échange phase organique / eau (dissolution). La biodégradation séquentielle, qui modifie parfois sensiblement les concentrations en organo-chlorés aliphatiques dans l'eau de la zone source, sera décrite succinctement au § 2.5.

### 2.1 Les divers états physiques des organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain

A partir de l'infiltration d'une phase organique dans un milieu poreux, le polluant peut être distribué à l'échelle du pore en 4 phases :

- ◆ une phase organique, mobile ou non, dans les zones non saturée et saturée ;
- ◆ une phase dissoute, principalement dans la zone saturée, mais également dans la zone non saturée sous forme immobile ;
- ◆ une phase gazeuse, principalement dans la zone non saturée, mais également dans la frange capillaire. Lors des battements de nappe, il est possible d'observer de façon transitoire cette phase gazeuse dans la partie supérieure de la zone saturée ;
- ◆ une phase sorbée à la surface des grains solides. Le mécanisme modélisé est généralement l'adsorption, mais à l'échelle microscopique, il est possible d'observer de la phase absorbée dans le grain par des mécanismes de diffusion et/ou de capillarité.

La Figure 2 illustre la répartition des différents états du polluant dans la zone non saturée et la zone saturée.

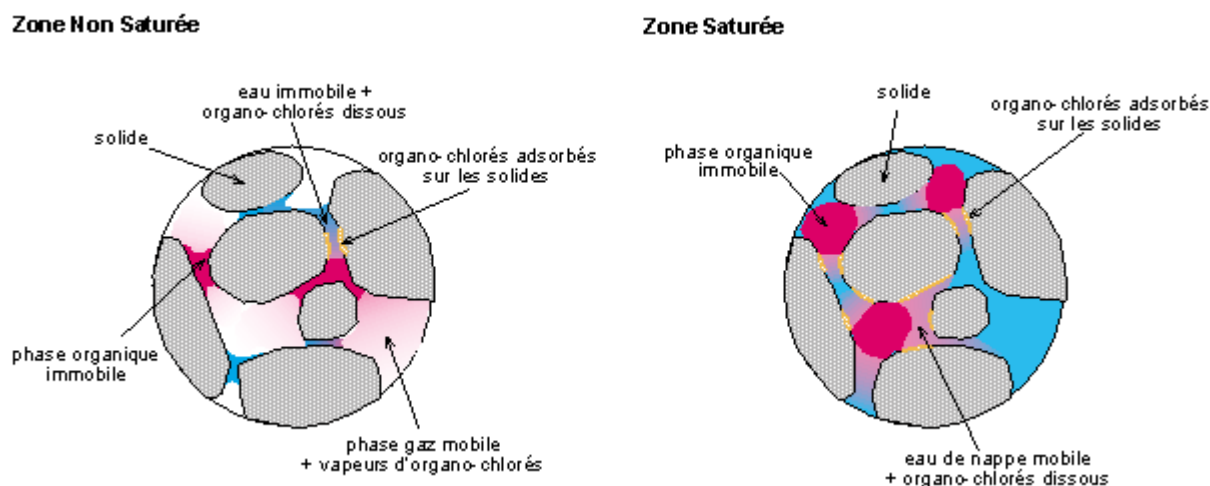


FIGURE 2 - DISTRIBUTION À L'ÉCHELLE DU PORE D'UN POLLUANT DE TYPE ORGANO-CHLORÉ ALIPHATIQUE

Les concentrations dans les différentes phases sont fonction des lois d'équilibre entre phases, de la composition de la phase organique, des hétérogénéités du milieu et du polluant, et éventuellement des conditions de biodégradation.

Compte tenu des méthodes développées dans ce guide, la présentation des mécanismes est limitée à la zone saturée, donc focalisée sur la dissolution. Les autres mécanismes sont développés dans le guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères ».

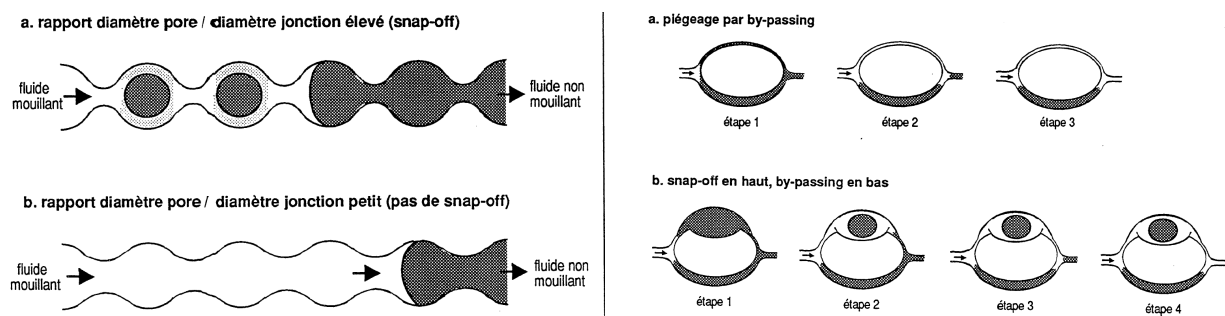
## 2.2 Les écoulements polyphasiques

La géométrie d'une zone source (milieu poreux contenant de la phase organique) dépend d'une part des propriétés du polluant et d'autre part des propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques de l'aquifère.

Trois forces principales déterminent le mouvement des fluides dans les aquifères : les forces capillaires, les forces de viscosité et les forces de gravité. Dans les conditions classiques d'écoulement polyphasique, la capillarité finit par dominer généralement la viscosité et la gravité<sup>7</sup>, ce qui explique le piégeage de la phase organique.

La migration de la phase organique dans le milieu poreux est d'abord contrôlée par la **capillarité** qui se manifeste sous forme de **tensions interfaciales** entre deux fluides immiscibles (phase organique/eau pour la zone saturée) et par des effets de mouillabilité, ce qui induit le piégeage de la phase organique sous forme de micro-gouttelettes. Les deux mécanismes majeurs de piégeage capillaire sont le *snap-off* et le *by-passing* (Figure 3).

La pression nécessaire à la migration gravitaire de la phase organique dans le milieu poreux, dénommée pression d'entrée, est proportionnelle, pour une mouillabilité donnée, à la tension interfaciale entre la phase organique et l'eau et inversement proportionnelle à la taille des pores. En conséquence, la pénétration de la phase organique dans un milieu poreux à granulométrie fine exige une pression d'entrée plus élevée. Ainsi, des niveaux lithologiques de faible perméabilité peuvent se comporter comme des barrières à la migration de la phase organique, et ceci à différentes échelles dans l'aquifère, avec éventuellement une accumulation d'une partie de la phase organique sous forme mobile aux interfaces entre niveaux de perméabilité différente (Figure 1).



**FIGURE 3 - MÉCANISMES DE PIÉGEAGE DE LA PHASE ORGANIQUE PAR SNAP-OFF ET BY-PASSING - EFFET DE LA GÉOMÉTRIE DES PORES (À GAUCHE), PIÉGEAGE DANS LE MODÈLE DU DOUBLET DE PORE (À DROITE) (D'APRÈS CHATZIS ET AL. [7])**

<sup>7</sup> La gravité se manifeste par la densité du polluant.



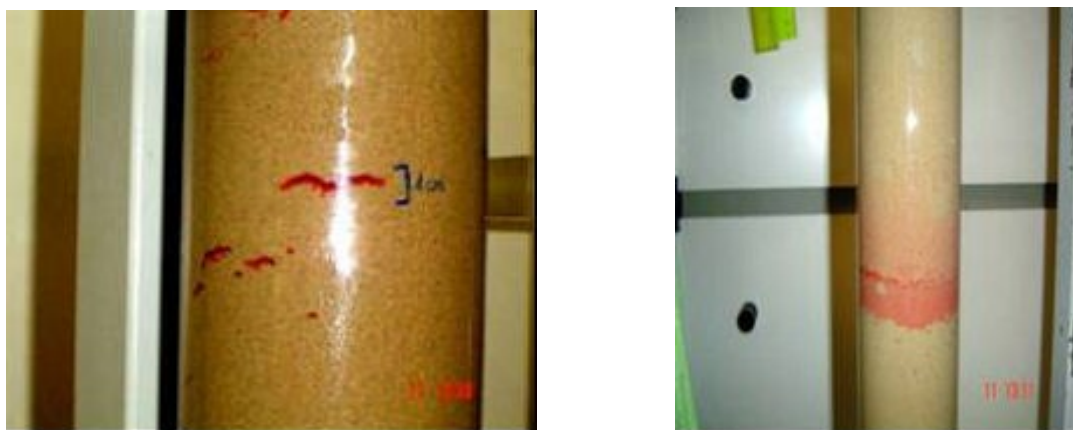
La **mouillabilité** du système eau/phase organique/solide ou gaz/phase organique/solide influence par ailleurs les conditions dans lesquelles la phase organique pénètre dans le milieu poreux : les composés organo-chlorés aliphatiques sont généralement **non mouillants vis-à-vis de l'eau** (dans la zone saturée) et **mouillants vis-à-vis du gaz** (dans la zone non saturée).

**Ainsi, dans la zone saturée, l'eau entoure les grains solides et occupe les pores les plus petits alors que la phase organique occupe les pores les plus gros.**

**A l'inverse, dans la zone non saturée, la phase organique entoure les grains solides et occupe les pores les plus petits alors que la phase gaz occupe les pores les plus gros (Figure 2)**

Par ailleurs, la dynamique du déplacement multiphasique dans une nappe peut être affectée par des **instabilités hydrodynamiques (digitations)** liées au contraste de masse volumique et de viscosité des fluides en présence [13]. De même, les déplacements multiphasiques sont sensibles aux hétérogénéités du milieu.

**Ces instabilités et les hétérogénéités de propriétés du milieu produisent des hétérogénéités très locales (à l'échelle centimétrique ou décimétrique, voire à une échelle inférieure) du champ de saturation (Figure 4).**



**FIGURE 4 - HÉTÉROGÉNÉITÉS DE RÉPARTITION D'UN MÉLANGE TCE/PCE DANS UN MILIEU POREUX SATURÉ EN EAU CONSTITUÉ DE SABLE FIN (SOURCE : IMFS/IFARE)**

Dans la frange capillaire, les mécanismes sont encore plus complexes, en raison de la présence concomitante de deux phases mobiles (eau et gaz).

Ainsi, la mise en place et la répartition de la phase organique dans un milieu poreux dépend de la densité et de la viscosité, de la tension interfaciale, de la pression d'entrée, de la perméabilité et du degré de saturation.

La phase organique est généralement présente de façon très majoritaire sous forme de phase immobile répartie de façon très hétérogène. Une fois piégée par capillarité, la phase organique immobile ne peut être dépiégée que par des pressions hydrauliques très élevées ou par des techniques spécifiques visant à diminuer les tensions interfaciales (lessivage par tensio-actifs, ...).

## 2.3 Les concepts de saturation et de saturation résiduelle

### 2.3.1 Définitions

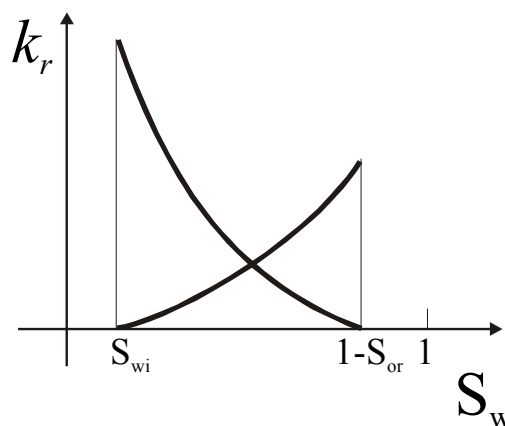
Les équations régissant les écoulements polyphasiques en milieu poreux (Darcy généralisée [22]) sont fondées sur les concepts de saturations, de relations perméabilité relative / saturation et pression capillaire / saturation et de saturations résiduelles/irréductibles, définies pour chacune des 3 phases présentes (eau, gaz, phase organique).

**La saturation d'une phase fluide est définie par le rapport, au sein d'un Volume Élémentaire Représentatif, entre le volume de la phase et le volume total de pore (valeur comprise entre 0 et 1).**

**La saturation résiduelle, vocable utilisé pour une situation où le polluant est non mouillant vis-à-vis de l'autre phase (phase organique / eau (zone saturée)) correspond à la saturation limite au-delà de laquelle la phase organique peut s'écouler.** Au-delà de la saturation résiduelle, la phase organique est donc mobile, en-dessous de cette valeur, elle est immobile. Ce qui entraîne pour les courbes perméabilité relative / saturation, que la perméabilité relative devient nulle lorsque la saturation atteint la saturation résiduelle (Figure 5).

**La saturation irréductible, vocable utilisé pour une situation où le polluant est mouillant vis-à-vis de l'autre phase (phase organique / gaz (zone non saturée)) correspond également à la saturation limite au-delà de laquelle la phase organique peut s'écouler.**

Par souci de simplicité, le vocable unique utilisé dans ce guide sera la saturation résiduelle, désignant les saturations maximales de non écoulement de la phase organique à la fois dans la zone non saturée et dans la zone saturée.



$k_r$  : perméabilité relative pour le polluant (indice o) et l'eau (indice w)  
 $S_{wi}$  et  $S_{or}$  : saturation irréductible en eau et saturation résiduelle en polluant  
 $S_w$  : saturation en eau

**FIGURE 5 - EXEMPLE DE COURBE PERMÉABILITÉ RELATIVE EN FONCTION DE LA SATURATION EN EAU**

**Le concept de saturation résiduelle est fondamental car les données analytiques de concentrations dans les sols issues d'investigations de terrain sont traduites en saturations** et comparées à des valeurs typiques de saturation résiduelle pour préciser si le polluant est sous forme mobile ou immobile, et le cas échéant, à quelle « distance » de la saturation résiduelle. In fine, cette distance entre saturation et saturation résiduelle influence notablement le niveau de concentration dans la phase eau et la phase gazeuse.

### 2.3.2 Valeurs de saturations résiduelles

L'obtention des valeurs de saturations résiduelles se fait à partir d'essais en colonne de laboratoire, car il n'est pas possible de les prévoir à partir de modèles théoriques. Différents protocoles sont proposés dans la littérature : en drainage pour simuler des conditions proches des déversements accidentels sur un site industriel ou en imbibition comme c'est le cas dans le domaine pétrolier (avec des variantes, avec ou sans injection d'eau, utilisation de CO<sub>2</sub>, ...).

Les valeurs de saturations résiduelles dépendent principalement des propriétés des phases fluides en présence, de la lithologie et du degré de saturation en eau. Le Tableau 2 décrit les résultats issus des travaux MACAOH et d'une synthèse non exhaustive des valeurs de la littérature. Insistons sur le fait que les données de la littérature concernant les organo-chlorés aliphatiques sont très peu nombreuses (l'essentiel des travaux a porté sur des hydrocarbures pétroliers).

composé	système	milieu	Saturation résiduelle %	protocole	Référence
TCE/PCE*	Zone non saturée	Sable moyen	4	Drainage	MACAOH
TCE/PCE*	Frangé capillaire	Sable moyen	11	Drainage	MACAOH
TCE/PCE*	Zone saturée	Sable moyen	9	Drainage	MACAOH
TCE	Zone non saturée	Sable moyen	3,5	Drainage	MACAOH
TCE	Frangé capillaire	Sable moyen	5	Drainage	MACAOH
PCE	Zone non saturée	Sable moyen	5,5	Drainage	MACAOH
PCE	Zone saturée	Sable moyen	10	Drainage	MACAOH
TCE/PCE*	Zone non saturée	Sable fin	10	Drainage	MACAOH
TCE/PCE*	Zone saturée	Sable fin	13	Drainage	MACAOH
TCE/PCE*	Zone saturée	Sable moyen site industriel	5	Drainage	MACAOH
TCE	Zone non saturée	Sable moyen	20	Inconnu	Lin et al. [18]
TCE	Zone non saturée	Sable fin	19	Inconnu	Lin et al. [18]
TCE	Zone non saturée	Sable fin	15-20	Inconnu	Lin et al. [18]
TCE	Zone non saturée	Sable argileux	8	Inconnu	Cary et al. [6]
1,1,1-TCA	Zone saturée	Sable grossier Ottawa	15-40	Inconnu	Anderson [4]
PCE	Zone saturée	Sable grossier Ottawa	15-25	Inconnu	Anderson [4]
PCE	Zone non saturée		2-18	Inconnu	Poulsen et Kueper [24]

**TABLEAU 2 - VALEURS DE SATURATIONS RÉSIDUELLES POUR DIFFÉRENTS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES (\* RAPPORT MASSIQUE 65/35)**

Ce tableau indique que pour un même milieu poreux et un même polluant, les **valeurs de saturations résiduelles sont plus élevées dans la zone saturée que dans la zone non saturée**. Pour le sable moyen de MACAOH, les saturations résiduelles sont comprises entre 3,5 et 5,5% dans la zone non saturée et entre 9 et 10% dans la zone saturée. Cet écart est cependant plus faible pour des lithologies plus fines (respectivement 10 et 13% pour le sable fin de MACAOH).

Par ailleurs, pour une même saturation en eau, le **type de polluant peut modifier sensiblement les valeurs de saturation résiduelle** (facteur proche de 2 entre TCE et PCE, données MACAOH). Il en est de même pour le **type de matériau** (pour le TCE dans la zone non saturée avec du sable moyen, 20% pour Lin et al. contre 3,5% pour les données MACAOH).

## 2.4 La dissolution

### 2.4.1 Equilibre local et non-équilibre local

Le mécanisme de dissolution traduit le transfert de composés chimiques de la phase organique (en zone non saturée comme en zone saturée) vers la phase aqueuse. Il s'agit là du principal mécanisme de pollution de l'eau souterraine par apport continu de molécules solubilisées, et ce tant que perdure la zone source contenant du polluant à l'état de phase organique (mobile ou non). Ces transferts sont modélisés en considérant une situation d'équilibre local ou une situation non-équilibre local.

Dans un système binaire eau/phase organique contenant deux composés chimiques (eau et polluant), la condition d'équilibre thermodynamique impose sur l'interface (à l'échelle microscopique) que la concentration en polluant soit égale à la concentration d'équilibre, notée  $C_{sat}$ . Si les gradients de concentration à l'échelle de Darcy<sup>8</sup> sont petits, la concentration microscopique du composé dissous dans l'eau est très proche de  $C_{sat}$  au sein des pores, ce qui permet alors d'écrire à l'échelle macroscopique l'approximation suivante :

$$C = C_{sat} \quad (1)$$

Une telle approximation est appelée situation d'**équilibre local** : elle est caractérisée par le fait que les conditions d'équilibre microscopiques sur les interfaces se retrouvent transposées à l'échelle macroscopique en tout point du milieu poreux.

Dans le cas contraire, soit,

$$C \leq C_{sat} \quad (2)$$

appelé situation de **non-équilibre local**, il faut une relation faisant intervenir un coefficient cinétique de transfert de masse (appelé également coefficient d'échange) pour décrire la dynamique complexe des échanges. Un modèle non-équilibre local inclut le cas d'équilibre local comme cas limite, l'inverse n'étant pas vrai.

### 2.4.2 Les modèles de dissolution

L'hypothèse de l'équilibre local est souvent utilisée dans la littérature pour décrire le transfert de masse de la phase organique vers la phase aqueuse [1, 9, 17]. Cette approche de calcul n'est cependant pas toujours valable pour des VER (Volume Élémentaire Représentatif) suffisamment grands ou à l'échelle du terrain [11]. Ce constat a initié un grand nombre de travaux scientifiques ayant pour objectif le développement de modèles mathématiques pour décrire la cinétique de dissolution [5, 11, 20, 25, 26, 28]. Les modèles développés utilisent généralement une cinétique du premier ordre s'exprimant par la relation suivante [15] :

$$I_{w\beta} = -\varepsilon_w M (C_{sat,\beta} - C_{w\beta}) \quad (3)$$

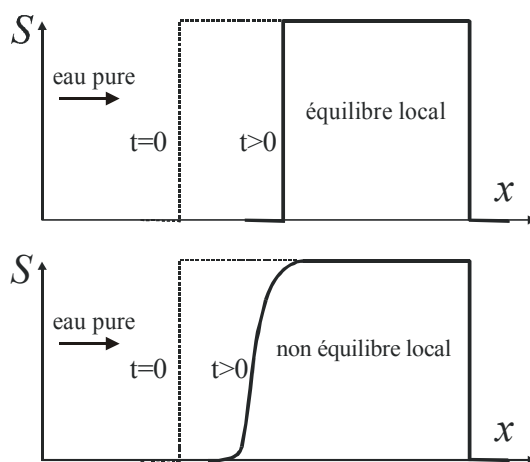
$I_{w\beta}$	flux de transfert de masse phase organique/eau pour le composé $\beta$ [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]
$\varepsilon_w$	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
$M$	coefficient cinétique de transfert de masse [ $\text{T}^{-1}$ ]
$C_{sat,\beta}$	concentration à l'équilibre du composé $\beta$ dans la phase aqueuse [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$C_{w\beta}$	concentration du composé $\beta$ dans la phase aqueuse [ $\text{ML}^{-3}$ ]

Les différences qui existent entre les divers modèles conceptuels se manifestent surtout au niveau de la quantification du coefficient cinétique de transfert de masse.

<sup>8</sup> L'échelle de Darcy correspond à l'échelle à laquelle il est possible de définir des paramètres moyens homogènes, typiquement de l'ordre du  $\text{dcm}^3$  pour un milieu poreux sableux.

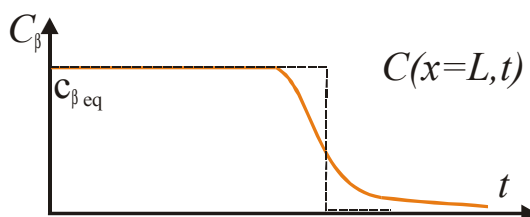
Compte tenu du fait que la zone source définit les concentrations à l'amont du panache de composés dissous et que la disparition de la zone source dépend essentiellement des mécanismes de dissolution, il est impératif d'en comprendre la signification physique.

Considérons un milieu poreux contenant initialement du polluant à saturation résiduelle. De l'eau non polluée injectée à l'amont se charge en polluant tout en dissolvant la phase organique. La Figure 6 représente le champ de saturation initial et le champ de saturation observé un certain temps après balayage par de l'eau (écoulement de gauche à droite). La partie supérieure de la figure représente un cas d'équilibre local, caractérisé par un front de dissolution raide, tandis que la figure de dessous représente un cas de non-équilibre local caractérisé par un front de saturation étalé. Dans cet exemple, l'écoulement est monodimensionnel.



**FIGURE 6 - REPRÉSENTATION DU CHAMP DE SATURATION EN PHASE ORGANIQUE POUR UN ÉCOULEMENT 1D DANS LA ZONE SOURCE (À  $T = 0$ ,  $S = S_{OR}$  OÙ  $S_{OR}$  EST LA SATURATION RÉSIDUELLE EN POLLUANT)**

La différence essentielle dans la cinétique de dissolution est bien mise en évidence lorsque la concentration en polluant dans l'eau à la sortie de la zone source est représentée en fonction du temps. Ceci est illustré sur la Figure 7. La courbe d'éluion est tracée pour une condition d'équilibre local et une condition de non-équilibre local.



**FIGURE 7 - CONCENTRATION DANS L'EAU À L'AVAL DE LA ZONE SOURCE, CAS ÉQUILIBRE LOCAL (NOIR) ET NON-ÉQUILIBRE LOCAL (ORANGE)**

Dans le cas d'équilibre local, la concentration en polluant dans l'eau reste égale à la concentration d'équilibre tant qu'il reste du polluant en phase dans la zone source, cette concentration devenant brutalement nulle dès la disparition de la phase organique.

Le cas non-équilibre local est caractérisé par trois phases successives : une première phase au cours de laquelle la concentration est constante et égale à la concentration d'équilibre, une seconde phase au cours de laquelle la concentration chute rapidement (mais pas brutalement comme dans le cas d'équilibre local) et une troisième phase caractérisée par une évolution très lente des concentrations et par des saturations marginales.

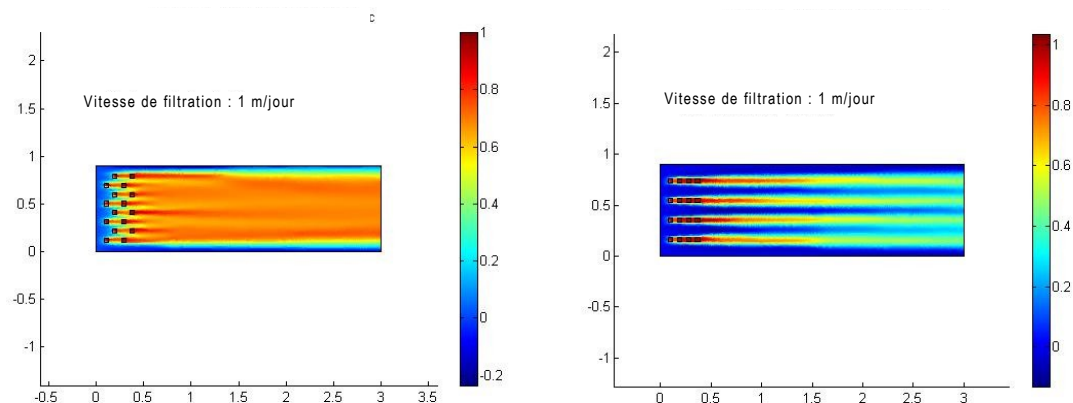
Trois phénomènes importants sont ainsi observés :

- la durée de dissolution est plus longue dans le cas non-équilibre local,
- la concentration à la sortie n'est pas forcément égale à la concentration d'équilibre, et ce pendant une durée qui peut être très importante par rapport au temps de dissolution équilibre local,
- inversement, au début du processus de dissolution, et jusqu'à un certain seuil de saturation, la concentration moyenne est identique dans les deux cas.

La prise en compte de la répartition non uniforme du polluant dans la zone source pose des problèmes ardues et constitue un domaine de recherche et développement en cours. La dissolution différentielle des divers milieux rencontrés peut conduire à des zones à faible teneur en phase organique à côté de zones encore très riches. Même si, à petite échelle, les mécanismes de dissolution peuvent être décrits par un modèle du type équilibre local, il n'en est pas nécessairement de même à grande échelle (VER ou bloc d'un modèle numérique incluant les hétérogénéités). A cette échelle, de l'eau à l'équilibre se mélange à de l'eau non polluée, et le résultat donne une concentration plus faible que la concentration d'équilibre à la sortie de la zone source, situation caractéristique de non-équilibre local.

**Des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois effets : hétérogénéités à l'échelle du pore, hétérogénéités du milieu ou hétérogénéités des saturations initiales.** En ce qui concerne l'échelle du pore, les dimensions caractéristiques sont assez faibles (de l'ordre du  $\mu\text{m}$  au  $\text{mm}$ ) ce qui favorise l'établissement de l'équilibre local. Cependant, l'effet non-équilibre local sera favorisé à faible saturation, lorsque la distance entre les gouttelettes de phase organique piégée augmente. La Figure 8, qui présente les résultats de simulations numériques avec deux types de répartition spatiale de la phase organique, montre clairement l'influence de cette répartition sur les concentrations dans l'eau en aval de la zone source.

L'effet non-équilibre local à plus grande échelle dû aux hétérogénéités (grossièrement une dilution d'eau non polluée avec de l'eau polluée) peut être pris en compte soit par des approches directes équilibre local (si celui-ci est acceptable à plus petite échelle) avec une discrétisation adaptée du maillage (maille d'investigation de terrain ou du modèle numérique), soit en utilisant une approche non-équilibre local.



**FIGURE 8 – CONCENTRATION (RAPPORTÉE À LA CONCENTRATION D'ÉQUILIBRE) STATIONNAIRE DANS L'EAU EN FONCTION DU TYPE DE RÉPARTITION DE LA PHASE ORGANIQUE (CARRÉS NOIRS)**

### 2.4.3 Estimation des coefficients cinétiques de transfert de masse

L'évaluation du coefficient cinétique de transfert de masse est proposée dans la littérature soit à partir de corrélations expérimentales [12, 15, 16, 20, 25] soit à partir de développements théoriques avec des changements d'échelle [2, 3, 26].

L'estimation directe de ce coefficient d'échange reste néanmoins délicate et les diverses corrélations proposées dans la littérature montrent plusieurs ordres de grandeur de variations selon les auteurs (Figure 9).

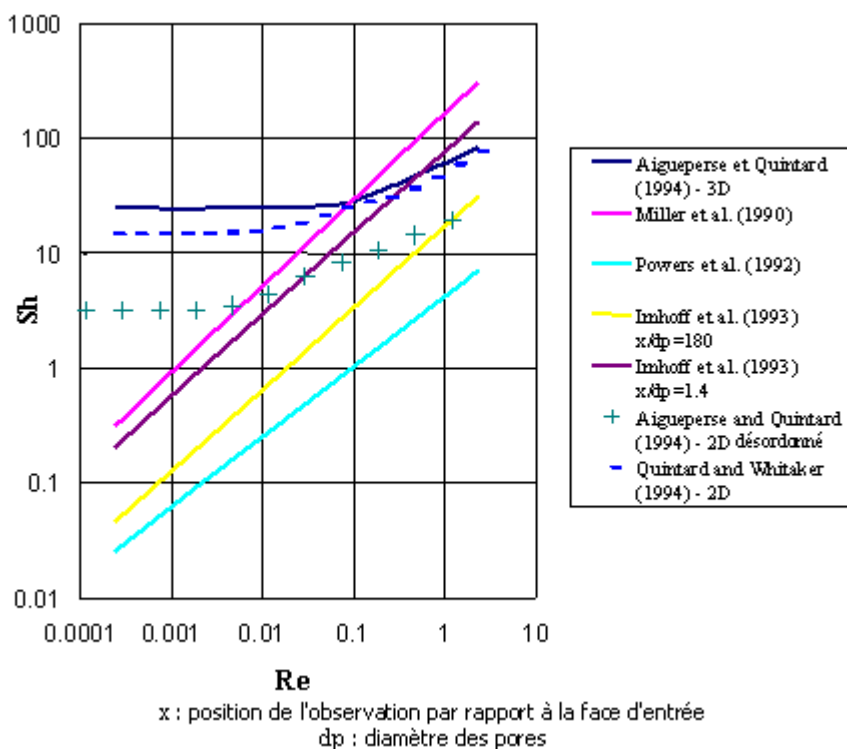


FIGURE 9 - COEFFICIENT D'ÉCHANGE (ADIMENSIONNÉ SOUS LA FORME D'UN NOMBRE DE SHERWOOD, SH) EN FONCTION DU NOMBRE DE REYNOLDS (RE) (AHMADI ET AL. [2] ET QUINTARD ET WHITAKER [26])

Les travaux théoriques [26] et de laboratoire [27] ont montré que le paramètre prépondérant pour qualifier la dissolution est le coefficient d'échange et que celui-ci est principalement fonction de la distance, à l'échelle de quelques volumes de pore, entre les différentes zones contenant de la phase organique. Lorsque le coefficient d'échange  $M$  est grand (par exemple  $2 \cdot 10^{-3} < M < 8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , d'après Miller et al. [20]), on obtient la concentration d'équilibre. Si le coefficient d'échange  $M$  est petit, la concentration devient par contre inférieure à la concentration d'équilibre.

Radilla [27] a par ailleurs montré que le coefficient d'échange était très dépendant d'une grandeur quantifiable, la saturation,  $M$  diminuant très fortement pour de faibles valeurs de saturation. Les résultats expérimentaux montrent qu'au-dessus d'un certain seuil de saturation (c'est-à-dire une certaine distance entre deux zones contenant de la phase organique), la concentration de sortie est la concentration d'équilibre, mais qu'en dessous de ce seuil, la concentration chute fortement. Dans le cas de ses travaux, ce seuil de saturation moyen est d'environ 1%.

Les travaux menés dans le cadre du programme RITEAU/CIDISIR [8] ont montré qu'un tel seuil de saturation, défini pour la zone source à une échelle décimétrique, pouvait représenter un critère pertinent pour préciser si le régime est équilibre local ou non équilibre local.

Ces résultats ont des conséquences importantes en termes d'interprétation des données de terrain.

## 2.4.4 Estimation pratique des concentrations d'équilibre

### 2.4.4.1 Cas mono-composé

Dans le cas de l'équilibre local, le transfert phase organique / eau est régi par l'équilibre de dissolution qui permet d'exprimer les concentrations à l'équilibre des phases organiques et aqueuses en contact. Ainsi, pour un corps pur, **la valeur de la concentration d'équilibre est la solubilité** du composé pur à une température donnée (concentration maximale que peut atteindre ce composé lorsqu'il est dissous seul dans de l'eau pure).

La solubilité est une constante thermodynamique qui est estimée en pratique à partir d'expériences en laboratoire. Les principaux facteurs qui peuvent influencer la solubilité sont la température, la présence de co-solvants et la salinité. Les valeurs citées dans la littérature, généralement à partir d'essais en batch, peuvent être très variables. Par exemple, pour le TCE, les valeurs annoncées par Horvath (1982) [23] varient de 700 à 1470 mg/l entre 20°C et 25°C. Les résultats d'essais menés dans le cadre de MACAOH montrent que dans la gamme 10-30°C, la solubilité évolue entre 1350 et 1200 mg/L (rapport final MACAOH « Expérimentations menées en laboratoire et sur le bassin expérimental SCERES »).

### 2.4.4.2 Cas multi-composés

La situation devient plus complexe lorsque la phase organique est constituée de plusieurs composés. Dans ce cas la prédiction des concentrations d'équilibre dans l'eau pour chaque composé est plus délicate. Elle est généralement décrite de façon pratique par la **loi de Raoult** :

$$C_{sat,\beta} = C_{S\beta} \cdot x_{o\beta} \quad (4)$$

$C_{sat,\beta}$  concentration d'équilibre du composé  $\beta$  dans l'eau [ML<sup>-3</sup>]

$C_{S\beta}$  solubilité du composé pur  $\beta$  [ML<sup>-3</sup>]

$x_{o\beta}$  fraction molaire du composé  $\beta$  dans la phase organique (= 1 pour un corps pur) [-]

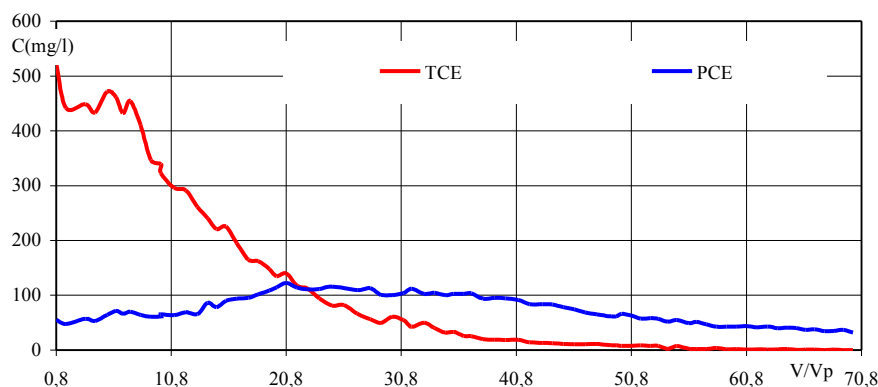
**Ainsi, dans le cas d'une phase organique multi-composés, la concentration d'équilibre de chacun des composés est plus faible que sa solubilité.**

Par le jeu des solubilités différentes des composés dans la phase organique, la dissolution se fait par appauvrissement sélectif et progressif de la zone source. Dans le même temps, la disparition plus rapide du composé le plus soluble va provoquer une modification de la composition de la phase organique entraînant également une modification des concentrations d'équilibre des composés restants, avec **éventuellement une augmentation temporaire de la concentration** dans l'eau de tel composé (Figure 10).

Ainsi, dans le cas d'une phase organique multi-composés, l'évolution des concentrations des différents composés durant le processus de dissolution est fonction à la fois de la solubilité de chacun des composés et de leur proportion dans la phase organique.

Une concentration inférieure à la solubilité peut donc être provoquée à la fois par une situation non équilibre local et/ou par une phase organique multi-composés. Ces deux mécanismes devront être pris en compte dans l'interprétation des données analytiques dans l'eau.





C : concentration dans l'eau  
V : volume d'eau écoulé dans la colonne au temps t ; V<sub>p</sub> : volume de pore de la colonne

FIGURE 10 – EXPÉRIENCE EN COLONNE DE DISSOLUTION D'UN MÉLANGE TCE-PCE (SOURCE IMFS/IFARE, MACAOH)

## 2.5 La biodégradation

L'interprétation des concentrations dans les sols et les eaux souterraines dans ou à proximité d'une zone source nécessite la prise en compte des métabolites de biodégradation lorsque ces derniers sont présents. En effet, **la biodégradation peut modifier les concentrations en composés primaires<sup>9</sup>** dans l'eau de la zone source, les concentrations en métabolites pouvant représenter parfois la part prépondérante du bilan de masse dans l'eau (Tableau 3).

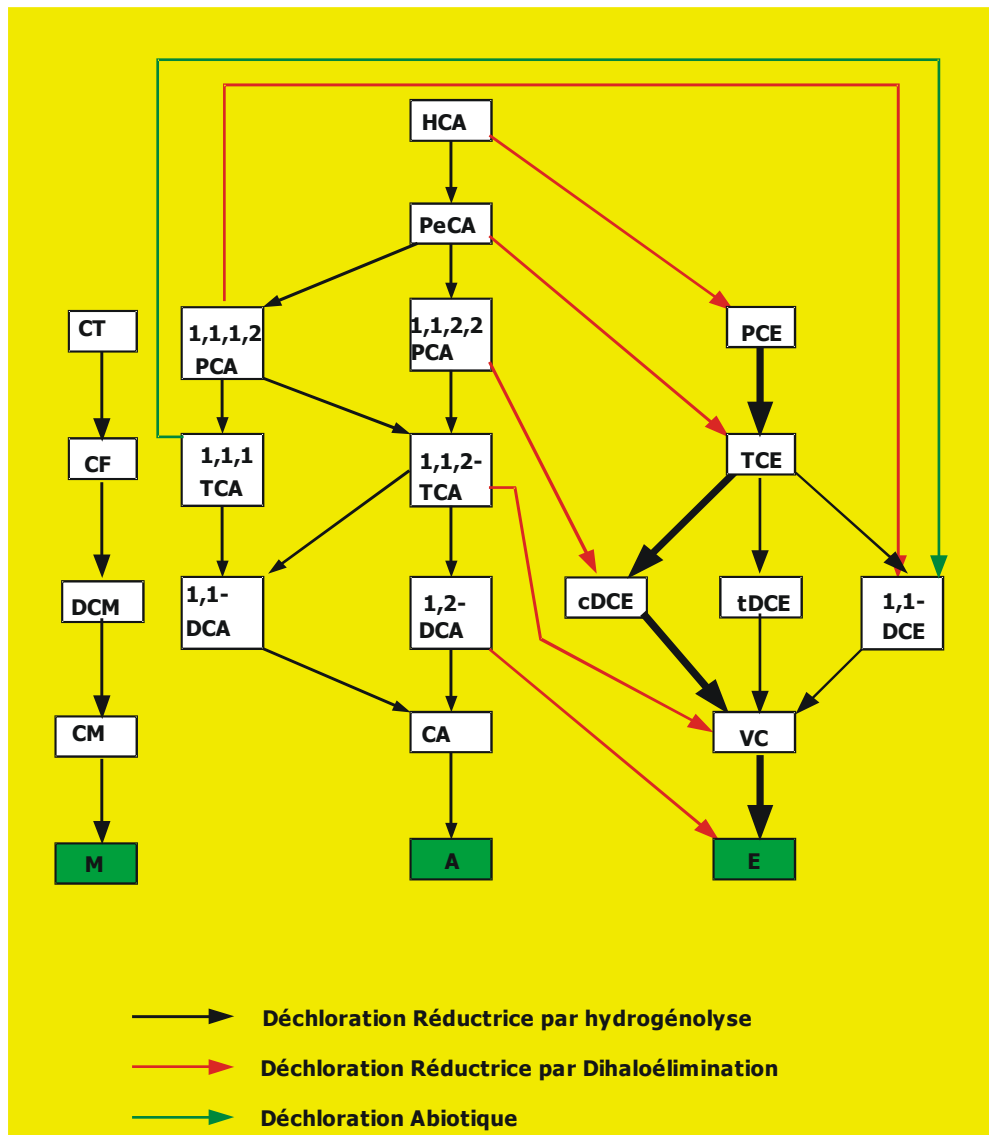
Piézomètres	PCE	TCE	Cis-DCE	Trans-DCE	1,1-DCE	CV
A	3170	2430	2540	21	<2	280
B	4	54	1500	8	<2	320
C	660	8700	18000	80	20	1300

TABLEAU 3 - CONCENTRATIONS EN CHLOROÉTHÈNES DANS L'EAU AU DROIT DE LA ZONE SOURCE - SITE A DE MACAOH (EN µG/L)

Parmi les mécanismes de biodégradation en jeu, la déchloration séquentielle réductrice est le mécanisme principal dans les zones les plus fortement polluées. Il est par ailleurs le seul à permettre la dégradation des composés organo-chlorés les plus substitués (PCE pour les chloroéthènes). Les chaînes de déchloration réductrice des trois familles d'organo-chlorés aliphatiques sont présentées Figure 11, lesquelles montrent des passages possibles d'une famille à l'autre lors de la dégradation.

Concernant la famille des chloroéthènes qui est la plus fréquemment rencontrée sur les sites industriels, les trois isomères de DCE sont produits, mais c'est le cis-DCE qui est le composé très majoritaire (près de 98 à 99%) dans le cas d'une dégradation biologique. Le trans-DCE est souvent en quantité supérieure à celle du 1,1-DCE (Tableau 3). Si le 1,1-DCE est en quantité significativement supérieure à celle du trans-DCE, il convient d'examiner la possibilité d'une origine abiotique (1,1,1-TCA).

<sup>9</sup> Les composés primaires sont ceux constituant la source de pollution. Dans notre cas, il s'agit des composés présents dans la phase organique.



(abréviations des sigles détaillées en Annexe I)

**FIGURE 11 - DÉGRADATION DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES (ADAPTÉ DE MOREAU [21] ET VOGEL ET AL. [30, 31])**

La **biodégradation, en consommant des composés primaires dans l'eau, tend par ailleurs à augmenter la cinétique de dissolution**. En effet, la dissolution est directement liée au gradient de concentration (à l'échelle microscopique) entre la concentration d'équilibre à proximité immédiate de la phase organique et la concentration dans l'eau.

Etant donné l'impact potentiel de ce mécanisme de biodégradation sur les concentrations en composés primaires dans l'eau, **il est recommandé l'analyse systématique des composés primaires et des métabolites de la famille concernée (par exemple les chloroéthènes) mais également des autres familles compte tenu des passages possibles d'une famille à l'autre**. L'analyse des métabolites non chlorés (éthène et éthane, pour les chloroéthènes) est à réaliser de façon ponctuelle pour vérifier qu'ils interviennent de façon marginale dans le bilan de masse.

La liste recommandée des composés organo-chlorés aliphatiques à analyser est présentée Tableau 4. La technique analytique est généralement de type HS/CG/SM (par exemple NF EN ISO 10301), avec une limite de quantification classiquement comprise entre 0,1 µg/L (chlorure de vinyle notamment) et 5 µg/l (dichlorométhane par exemple).

Famille	Composé	Limites de quantification en usage Méthode HS/GC/SM (µg/l)
Chloroéthènes	Tétrachloroéthène	0,1 à 1
	Trichloroéthène	0,1 à 1
	1,1-dichloroéthène	0,5 à 2
	Cis-1,2-dichloroéthène	0,1 à 2
	Trans-1,2-dichloroéthène	0,1 à 2
	Monochloroéthène (chlorure de vinyle)	0,1 à 0,5
Choroéthanes	Hexachloroéthane	1
	Pentachloroéthane	1
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	0,5 à 1
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	0,5
	1,1,1-trichloroéthane	0,1 à 2
	1,1,2-trichloroéthane	0,1 à 5
	1,1-dichloroéthane	0,1 à 2
	1,2-dichloroéthane	0,1 à 1
	Chloroéthane	0,5
Chlorométhanes	Tétrachlorométhane	0,1 à 1
	Trichlorométhane	0,1 à 2
	Dichlorométhane	0,1 à 5
	Chlorométhane	0,5

**TABLEAU 4 - LISTE DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES  
(ORDRE SOUHAITABLE D'APPARITION SUR UN BORDEREAU ANALYTIQUE DU LABORATOIRE)**

## 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

### 3.1 Démarche préconisée

Le déplacement multiphasique d'une phase organique lors de sa mise en place dans le milieu souterrain est un processus rapide vis-à-vis des processus d'atténuation de la zone source par transfert dans l'eau ou le gaz. En conséquence, dans ce guide, la zone source sera considérée comme étant en place, c'est-à-dire que la phase organique est immobile ou quasi-immobile.

Dans un tel schéma, les principaux mécanismes en jeu dans la zone source sont les échanges phase organique/eau (dissolution) dans la zone saturée et phase organique/gaz (volatilisation) dans la zone non saturée, ainsi que de façon plus marginale la biodégradation (§ 2.5).

Pour localiser une zone source, il convient formellement de rechercher directement de la phase organique, mais cet objectif est difficilement réalisable en raison de la taille généralement limitée d'une zone source (quelques dizaines de m<sup>2</sup>).

Une alternative consisterait à rechercher de fortes concentrations dans le panache dissous ou gazeux, puis à interpréter les données en vue d'identifier la présence de la phase organique. L'avantage de cette méthode est de localiser avec une relative facilité le panache dissous ou gazeux (extension sensiblement supérieure à celle d'une zone source), par contre l'interprétation des données est délicate car elle nécessite une discussion sur le ratio concentration mesurée / concentration d'équilibre. Le retour d'expérience du groupement MACAOH semble par ailleurs montrer que les concentrations dans l'eau se prêtent davantage à ce type d'interprétation que les concentrations dans le gaz, lesquelles s'éloignent très rapidement des concentrations d'équilibre du fait des forts coefficients de diffusion gazeuse (cf. Rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg »).

En conséquence, **deux méthodes sont préconisées pour caractériser une zone source :**

- ◆ **méthode 1 : prélèvement d'échantillons de sols, analyse des concentrations en organo-chlorés, interprétation des concentrations en saturations en phase organique, interpolation spatiale et cartographie.** Cette méthode est applicable à une zone source présente dans la zone saturée comme dans la zone non saturée. Elle permet de **déterminer le volume de la zone source et le volume de la phase organique (ainsi que la répartition spatiale des saturations) ;**
- ◆ **méthode 2 : prélèvement d'échantillons d'eau, analyse des concentrations en organo-chlorés, discussion vis-à-vis des concentrations d'équilibre, interpolation spatiale et cartographie.** Cette méthode est applicable à une zone source présente dans la zone saturée uniquement (ce qui représente néanmoins la majorité des cas d'étude). Elle permet **d'estimer le volume de la zone source mais pas de déterminer le volume de phase organique**, une large gamme de saturations en phase organique générant une même concentration dans l'eau.

La troisième composante de la caractérisation d'une zone source, **la composition de la phase organique**, est estimée par une analyse directe de la phase organique lorsque celle-ci est présente dans un piézomètre (prélèvement de phase organique mobile). Le cas échéant (cas le plus fréquent), la composition est estimée à partir des concentrations d'échantillons de sols les plus pollués.

Mentionnons que ce choix est également fondé sur un état de l'art des méthodes et techniques existantes. Les autres méthodes *actuellement* non retenues, encore souvent au stade R&D, sont présentées succinctement en Annexe III. En fonction de leur évolution, d'autres méthodes pourront éventuellement être recommandées à l'avenir.

### Spécificités des deux méthodes de caractérisation

L'intérêt principal de la **méthode fondée sur les analyses de sols** est de quantifier le volume de phase organique, ce qui est une information nécessaire pour répondre à différentes problématiques :

- estimer la durée de vie de la zone source ;
- estimer l'évolution dans le temps des concentrations dans le panache d'eau souterraine en aval de la zone source. Cette donnée est en particulier de première importance pour les études d'Atténuation Naturelle (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères »);
- choisir et dimensionner un dispositif de dépollution, le choix de celui-ci étant conditionné (au moins partiellement) par la géométrie, le volume de la phase organique et les valeurs de saturation.

La principale limitation de cette méthode est due la représentativité spatiale très limitée des concentrations dans les sols.

L'intérêt principal de la **méthode s'appuyant sur les analyses d'eau** tient à la représentativité spatiale plus grande des concentrations dans l'eau vis-à-vis des concentrations dans les sols, compte tenu de l'effet intégrateur des concentrations dans l'eau. Le tracé de l'enveloppe de la zone source permet d'estimer le flux de composés dissous à l'instant  $t$  de l'étude et d'estimer le volume d'aquifère comprenant de la phase organique.

Pour chacune des deux méthodes, une caractérisation limitée de la zone source, focalisée sur la connaissance de la distribution verticale des concentrations (donc sans connaissance précise de l'extension spatiale dans le plan XY) peut apporter une information utile en termes de compréhension des mécanismes de propagation de la pollution dans le milieu souterrain (schéma conceptuel, estimation grossière des flux de dissolution, pré-modélisation de la durée du processus de dissolution, ...).

### Déconvolution des concentrations dans l'eau par modélisation analytique ou numérique

**Cette méthode alternative à la méthode 2** consiste à rechercher par calage un champ de saturations en phase organique permettant de restituer le champ de concentrations mesurées dans l'eau. Les techniques de calage peuvent être analytiques ou numériques.

La méthode, mise en œuvre sur le bassin SCERES de l'IMFS/IFARE a montré qu'il était possible de déterminer de façon analytique une distribution verticale probable de la phase organique à partir de profils de concentrations mesurées dans la nappe en aval proche de la zone source (Rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg »). Ce résultat montre cependant que la précision du rendu est très dépendante du nombre et de la discrétisation des données.

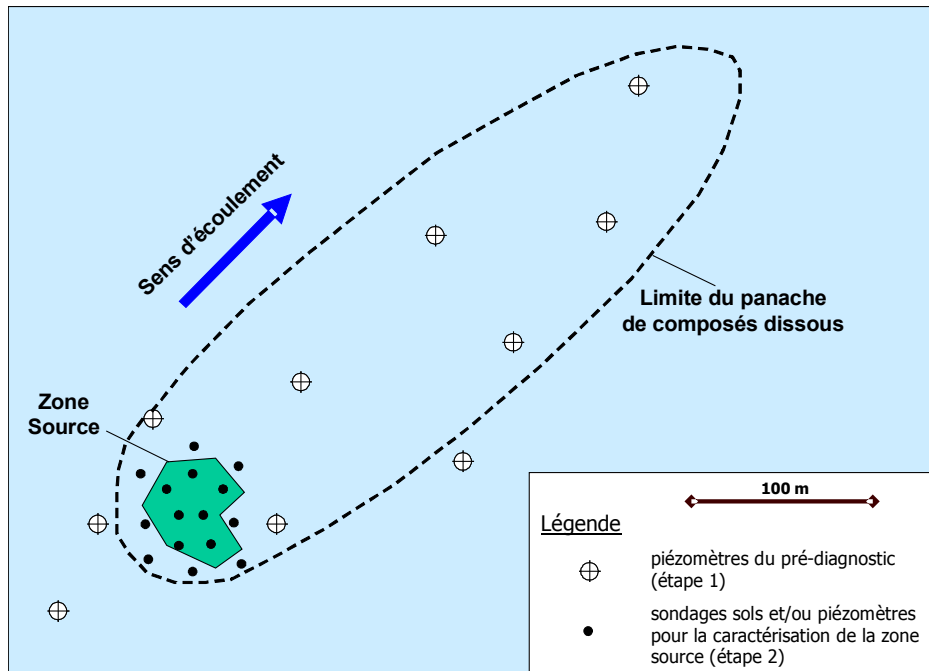
Ces travaux ont également montré qu'il était possible de caler des saturations en phase organique restituant les profils de concentrations observées dans l'eau. Cependant, pour un instant  $t$ , il n'existe pas de solution unique à ce calage, car une large gamme de saturations peut générer une même concentration dans l'eau.

Pour estimer les saturations, il conviendrait de disposer de chroniques de concentrations jusqu'à épuisement d'une large fraction du stock de polluant (cas très peu fréquent).

En l'état actuel de développement de cette méthode, celle-ci n'est pas recommandée, sauf situation particulière.

## Démarche générale

L'application des deux méthodes sur un site industriel nécessite cependant de réaliser au préalable un **pré-diagnostic** permettant de localiser grossièrement la zone source. En effet, vu la taille limitée d'une zone source (généralement quelques dizaines de m<sup>2</sup>) et les (très) fortes hétérogénéités de répartition de la phase organique, il est nécessaire de caractériser la pollution avec un pas d'échantillonnage petit (pluridécimétrique, a minima dans les zones présentant de forts contrastes de perméabilité). Un tel niveau de détail dans la caractérisation doit bien entendu être limité à la seule zone source, d'où la nécessité d'un pré-diagnostic, comme illustré Figure 12.



**FIGURE 12 – MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE DE CARACTÉRISATION D'UNE ZONE SOURCE**

La démarche recommandée comprend les étapes suivantes (cf. Figure 13) :

- étape 1 : **pré-diagnostic**,
- étape 2 : **caractérisation de la zone source**. Cette étape peut être subdivisée en deux phases même si elles sont réalisées de façon concomitante dans le temps :
  - détermination de la composition du polluant, à partir de sondages dans les sols ou de prélèvements dans des piézomètres ;
  - estimation du volume de la zone source et du volume de phase organique (méthode n°1) ou estimation du volume de la zone source seulement (méthode n°2).

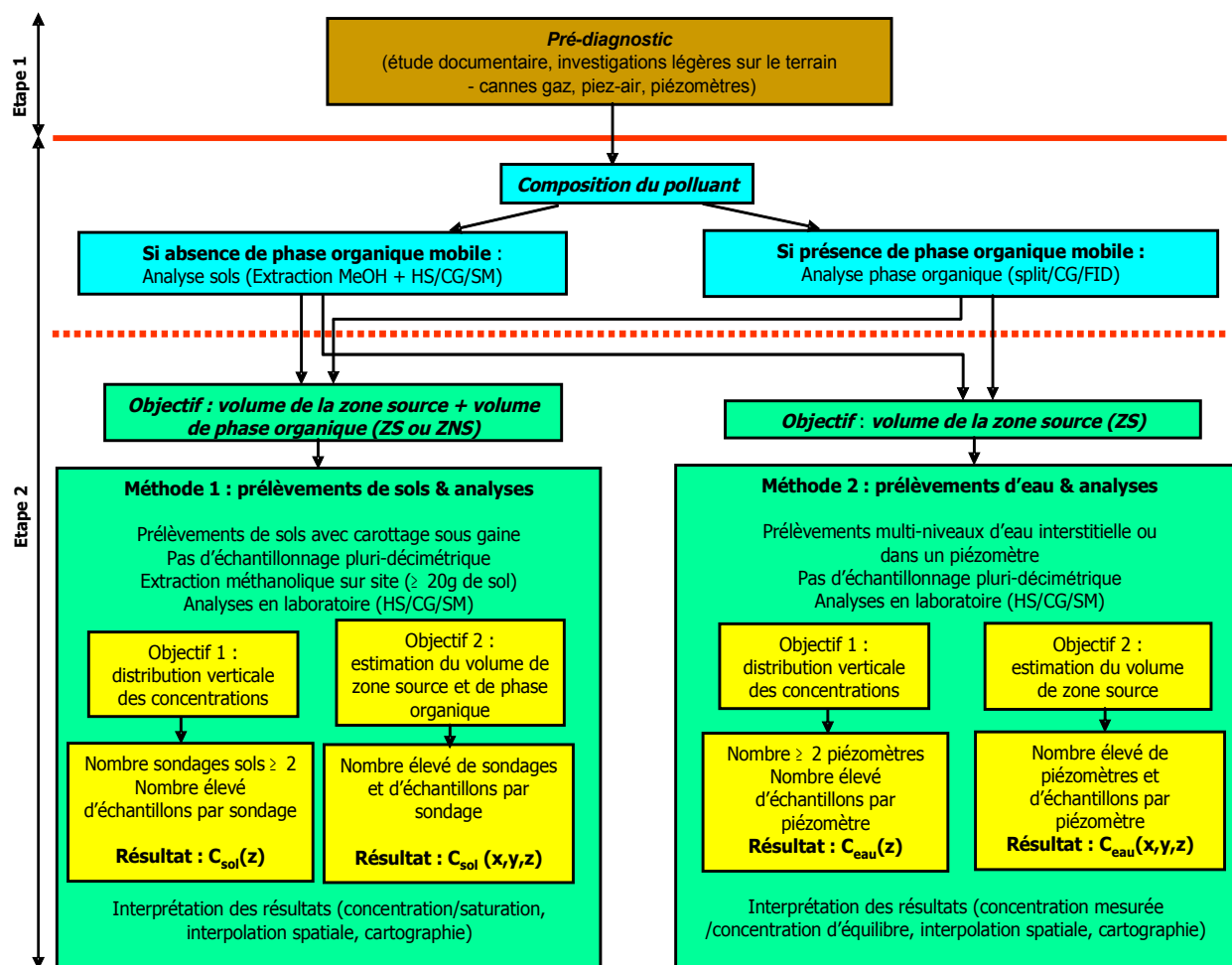


FIGURE 13 – LOGIGRAMME DE LA MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE DE CARACTÉRISATION D'UNE ZONE SOURCE

Les étapes de pré-diagnostic et de détermination de la composition du polluant ayant peu de contenu méthodologique, elles sont présentées brièvement ci-après. Les méthodes 1 et 2 font par contre l'objet de présentations détaillées dans les deux chapitres suivants de ce guide.

## 3.2 Pré-diagnostic (étape 1)

Cette première étape a pour objectif de localiser grossièrement la zone source à l'aide d'une étude documentaire et d'investigations légères sur le terrain.

### Etude documentaire

L'analyse des données disponibles concernera :

- ◆ le contexte géologique (lithologie, épaisseur, ...) et hydrogéologique (perméabilité, localisation du substratum de l'aquifère, ...)
- ◆ les processus industriels mis en œuvre sur le site, l'utilisation de différents produits chimiques, la nature et les volumes utilisés, la localisation des zones de stockage, les déversements chroniques ou accidentels et/ou autres incidents (incendies, inondations, en croisant différentes sources d'information) ;
- ◆ les données disponibles sur la pollution dans le milieu souterrain : suivis réglementaires, études de diagnostic, ...

### Investigations sur le terrain

Le contenu des investigations sera fonction de la connaissance acquise à l'issue de l'étude documentaire, en particulier la localisation présumée de la zone source :

- ◆ zone source dans la zone non saturée : cannes gaz ou piez-air en différentes localisations, avec mesure de la concentration en polluants dans les gaz du sol. Selon les situations, il pourra être utile de pomper sur une longue durée dans les piez-air avec analyse semi-continue des concentrations en polluants ;
- ◆ zone source dans la zone saturée : piézomètres de petit diamètre avec prélèvement d'eau et analyse de la concentration en polluant.

Par ailleurs, pour la zone saturée comme pour la zone non saturée, il sera également possible de mettre en œuvre la sonde Géoprobe® MIP (cf. Annexe II.)

## 3.3 Détermination de la composition de la phase organique

La détermination de la composition de la phase organique se fait de deux manières différentes :

- ◆ en cas de présence de phase organique mobile dans un piézomètre : prélèvement de la phase organique et analyse au laboratoire ;
- ◆ en cas d'absence de phase organique (cas le plus courant) : la composition est déduite des analyses de sols sur quelques échantillons (pour moyenner les résultats) fortement pollués (concentrations supérieures à 1 g/kg environ).

Les protocoles de prélèvement, d'analyse et d'interprétation des données sont détaillés en Annexes IV et VII.

**Dans la mesure où de la phase organique mobile est disponible, il est recommandé de privilégier cette analyse** plutôt que les analyses de sols, car elle est moins sujette à des variations de composition. En effet, la phase organique immobile est dispersée dans le milieu poreux et présente une surface d'échange eau/phase organique importante avec une dynamique de dissolution variable en fonction des hétérogénéités. A l'inverse, la phase organique mobile présente une surface d'échange faible avec l'eau, ce qui se traduit par une cinétique lente de dissolution et une évolution sensiblement plus lente de sa composition dans l'aquifère.

Par ailleurs, l'analyse directe de la phase organique mobile évite les incertitudes dues à l'interprétation des concentrations dans les sols (cf. § 4.3).



## 4 MÉTHODE 1 : PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLS

Cette méthode, fondée sur le prélèvement d'échantillons de sols et la mesure de la concentration des composés organo-chlorés aliphatiques, a pour objectif de déterminer d'une part la géométrie et le volume de la zone source et d'autre part le volume de la phase organique. Une fois déterminées les concentrations en organo-chlorés, celles-ci sont traduites en saturation en phase organique, l'interpolation spatiale des saturations permettant ensuite d'estimer leur répartition spatiale et par déduction le volume de phase organique.

Les avantages de cette technique sont nombreux : acquisition « directe » (pas de « calibration ») des concentrations en organo-chlorés dans les sols, données visuelles complémentaires disponibles (lithologie, ...), mesure possible d'autres paramètres utiles à l'interprétation (teneur en eau, granulométrie, fraction de carbone organique, ...).

Les principales difficultés sont par contre la faible représentativité spatiale de l'échantillon de sol et les incertitudes liées à l'interprétation des concentrations en saturations.

### 4.1 Contexte

Depuis 1990 environ, des données scientifiques indiquent que les méthodes utilisées classiquement pour la conservation et la manipulation des échantillons de sols pollués sont inadaptées à la recherche des composés organiques volatils (COV), avec comme conséquence majeure une forte sous-estimation des concentrations. Trois mécanismes importants en seraient directement responsables :

- ◆ l'étape de prélèvement proprement dite et les étapes de préparation/conditionnement de l'échantillon qui perturbent la structure de la matrice et/ou favorisent les pertes par volatilisation et/ou libération d'une partie de la phase organique,
- ◆ la perte, en particulier par volatilisation, des molécules à l'extérieur du contenant au cours du stockage et/ou de la manipulation au laboratoire,
- ◆ la biodégradation au cours du transport et du stockage.

#### 4.1.1 La méthode USEPA 5035A

C'est pour répondre à ces difficultés et notamment pour réduire les pertes de COV que l'USEPA a développé en 1996 la **Méthode 5035 « Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples »**. Ce document régulièrement mis à jour (dernière version en 07/2002, 5035A) est aujourd'hui bien connu des laboratoires d'analyse.

Si cette méthode a d'abord été préparée et décrite pour réaliser les analyses au moyen d'un Closed-System Purge&Trap (qui est rarement la technique de routine retenue par les laboratoires commerciaux), elle n'exclut pas l'extraction au moyen des « headspace statiques » ou autres outils. Par ailleurs, **elle identifie parfaitement les procédures et les précautions qu'il convient de prendre pour préserver du mieux possible l'intégrité des COV** contenus dans les échantillons de sol collectés. Elle n'exige pas explicitement l'extraction sur site et permet des souplesses pratiques. Cependant et sans entrer dans le détail, elle demande :

- ◆ l'ajout d'une solution aqueuse de bisulfite de sodium (acide, si le sol n'est pas calcaire) sur site pour des concentrations en COV suspectées inférieures à 200 µg/kg, ou dans les 48 heures quand l'échantillon est envoyé vers les laboratoires hors site. Le bisulfite de sodium est le conservateur, le solvant d'extraction étant l'eau ;
- ◆ **l'emploi du méthanol en tant que conservateur et agent d'extraction pour les sols quand les concentrations en COV sont supérieures à 200 µg/kg**, sur site ou dans les 48 heures quand l'échantillon de sol est envoyé au laboratoire.

**Les concentrations en organo-chlorés recherchées dans une zone source étant de l'ordre de 1 à quelques dizaines de g/kg, c'est donc exclusivement le méthanol qu'il convient d'utiliser.**

Quand la conservation-extraction est réalisée au laboratoire, les échantillons doivent être conditionnés sur site dans les contenants les plus appropriés, sans ciel, et être ensuite protégés de la dégradation dans les 48 heures au laboratoire (principalement quand les BTEX sont les composés recherchés, la dégradation des composés organo-chlorés étant moins problématique).

**La méthode préconise également l'utilisation d'un SIE (Standard Interne d'Extraction).**

Mais dans tous les cas, les quantités de sol qui sont soumises à l'extraction sont faibles, 1 à 5 g quand l'extraction est réalisée à l'eau (10 mL), 5-10 g quand l'extraction est réalisée au moyen du méthanol (10-20 mL). Par ailleurs, un examen systématique et régulier des sols avec la profondeur n'est pas recommandé.

#### 4.1.2 La norme NFISO 22155

Très récemment (01/2006), une norme française dédiée à l'analyse des COV dans les sols a été élaborée. Il s'agit de la norme **NF ISO 22155 - Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse**. Bien que cette norme n'ait pas été utilisée pour nos travaux qui sont antérieurs (2002 à 2004), elle est présentée dans ce document compte tenu de son application par les laboratoires d'analyse.

Cette norme spécifie une méthode statique avec espace de tête pour le dosage quantitatif par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des hydrocarbures aromatiques (BTEX et naphthalène) et halogénés volatils (pas de mention du CV, des hexa- et pentachlorométhane) et de certains éthers aliphatiques (MTBE, TAME) dans le sol. Elle est applicable à tous les types de sol et la limite de dosage dépend du système de détection (CPG-FID, CPG-ECD, CPG-SM ...) et de la qualité du méthanol utilisé pour l'extraction de l'échantillon de sol.

Le principe général décrit dans la norme est le suivant :

- ◆ pour éviter les pertes de matières volatiles, les préconisations suivantes sont données concernant **les opérations de prélèvement sur le terrain** :
  - prélever les échantillons de sol (de 25 à 50 g) à partir d'un matériau non perturbé à l'aide d'un outil de carottage de volume connu, par exemple une seringue jetable en plastique de 20 mL modifiée par découpage de sa pointe,
  - recueillir l'échantillon immédiatement après l'exposition de la carotte de sol brut en utilisant, par exemple, un échantillonneur à fenêtre ou la paroi d'un trou de prospection (éviter, si possible, de prélever des matériaux tels que des racines ou des pierres),
  - ajouter le volume défini de sol dans un flacon (flacons de 50 à 100 mL, à bouchon à vis muni d'un septum revêtu de PTFE) préalablement pesé et rempli d'un volume défini de méthanol (de 25 à 50 mL),
  - nettoyer le haut du flacon avant son bouchage pour éviter les fuites, visser le bouchon sur le flacon de façon hermétique et vérifier que l'échantillon est complètement recouvert de méthanol,
  - conserver les flacons d'échantillonnage à l'abri de la lumière dans des boîtes réfrigérées (avant et après l'échantillonnage) et pendant tout le transport (à une température de 4 °C à 2 °C, au maximum 4 jours),
  - au moins un échantillon à blanc par site doit être préparé sur place en ouvrant le flacon préparé pendant le même intervalle de temps que pour l'échantillon de sol,
  - la détermination de la teneur en matières sèches implique de remplir complètement de sol brut un flacon d'échantillonnage séparé, de boucher le flacon immédiatement et de ne le rouvrir que pour prélever la prise d'essai pour la mesure,
- ◆ pour l'extraction et la quantification, les préconisations suivantes sont données concernant **les opérations au laboratoire** :

- les échantillons doivent être analysés le plus vite possible et ils ne doivent pas subir de traitement préalable,
- peser les flacons, les placer sur l'agitateur et agiter pendant 30 minutes minimum (selon le type d'agitation),
- une aliquote de l'extrait au méthanol (10 à 100 µL), dans laquelle des étalons internes d'analyse (SIA) ont été ajoutés (la norme précise qu'il est préférable d'utiliser 2 étalons internes différents pour le dosage concomitant des hydrocarbures aromatiques volatils et des hydrocarbures halogénés volatils) est ajoutée dans un flacon à espace de tête avec une quantité définie d'eau (de 5 à 10 mL),
- le flacon est ensuite bouché hermétiquement (bouchon serti muni d'un septum revêtu de PTFE) avant de procéder à l'analyse (CPG)

🟡 **Le rapport d'essai** doit inclure les informations suivantes :

- une référence à la norme ISO 22155,
- toutes les informations nécessaires à l'identification complète de l'échantillon,
- le temps de conservation des échantillons,
- les résultats exprimés en milligrammes de composé par kilogramme de sol sec (avec deux chiffres significatifs),
- tout écart par rapport au mode opératoire spécifié,
- tous les détails non spécifiés dans la norme ou facultatifs, ainsi que tout facteur susceptible d'avoir influé sur les résultats,
- la date de l'essai.

Cette norme n'apporte pas de recommandation forte supplémentaire vis-à-vis de la méthode USEPA/5035A, cette dernière étant par ailleurs plus complète sur certains aspects, en particulier elle impose l'utilisation d'un SIE. Mentionnons néanmoins que dans la norme NF ISO 22155, le volume de sol est important (25 à 50 g).

### 4.1.3 Développement d'un protocole dérivé de la méthode USEPA/5035A

Des données de la littérature et issues des travaux MACAOH ont montré de (très) fortes hétérogénéités spatiales dans la répartition des organo-chlorés aliphatiques dans les sols, et ceci même dans un milieu poreux réputé homogène, sans que l'échelle de ces hétérogénéités soit bien connue (cf. Figure 14).

A partir de ce constat et de quelques travaux préliminaires, quatre protocoles différents ont été testés, tous fondés sur une extraction méthanolique, **dans le but de mettre au point un protocole réalisable en routine pour un prestataire et un laboratoire d'analyses**. Le contenu et les principaux résultats de ces tests sont décrits ci-après.

Outre l'IFP partenaire de MACAOH, quatre laboratoires commerciaux ont participé à ces essais : ALCONTROL, ANALYTICO, LEM LABORATOIRES et WESSLING.

Les résultats de ces essais constituent avec la méthode USEPA/5035A les données justifiant le contenu du protocole développé et présenté § 4.2.

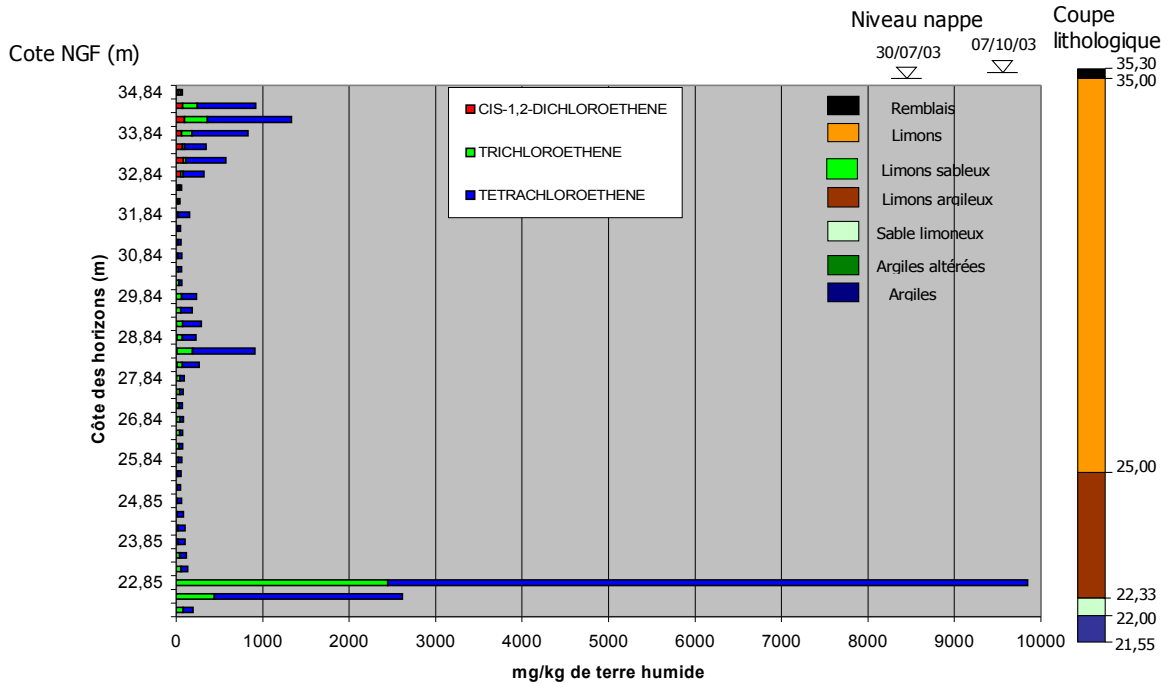


FIGURE 14 - PROFIL VERTICAL DES CONCENTRATIONS EN CHLOROÉTHÈNES DANS LES SOLS (SOURCE : MACAOH)

#### 4.1.3.1 Description des 4 protocoles

Le programme d'essais a été réalisé en juin 2004 sur l'un des deux sites industriels MACAOH, à partir d'échantillons de sols collectés sur un sondage carotté sous gaine (PVC, diamètre 100 mm extérieur) de 15 m de profondeur.

La lithologie comprend majoritairement des **limons argileux**. Les concentrations totales en composés organo-chlorés aliphatiques dans les sols analysés sur les sondages du site atteignent ou dépassent ponctuellement 1 g/kg MS.

Le **pas d'échantillonnage retenu est de 50 cm**, soit 30 échantillons de sols collectés sur le sondage. Le **solvant d'extraction est le méthanol**, qualité HPLC (99,9%).

Parmi les 4 protocoles mis en œuvre, les protocoles 1 et 2 sont fondés sur une extraction méthanolique sur site et les protocoles 3 et 4 sur une extraction méthanolique au laboratoire. Les principales spécificités des 4 protocoles sont les suivantes :

##### 🟡 protocole n°1 :

- prélèvement des échantillons de sol à la seringue ou au mini-carottier et extraction de 100 mL de sol (soit # 200 g) dans 100 mL de méthanol (flacon de 250 mL, volume total),
- choix de l'échantillon de sol (200 g, responsabilité de l'opérateur : paramètre important pour l'extraction sur site) « méthodique et systématique » (en tête, fond ou milieu de carotte),
- prélèvement de sols en parallèle dans un flacon polypropylène ou en verre selon le laboratoire réalisant l'analyse (125 g) pour la détermination de la matière sèche,
- conservation des échantillons en glacière sur site et transport au laboratoire sous 48 h.

- 🟡 **protocole n°2** : la procédure est identique à celle du protocole n°1 hormis le volume de sols prélevé et soumis à l'analyse qui est moins conséquent : 20 g (soit environ 10 mL de sol) au lieu de 200 g, introduit dans un flacon en verre de 40 mL (volume total) contenant 20 mL de méthanol ;

🟡 **protocole n°3** : la procédure retenue est celle généralement mise en œuvre par les bureaux d'études et les laboratoires commerciaux. Elle se caractérise par une extraction au laboratoire après réception des échantillons prélevés sur site (échantillons conditionnés dans des flacons en verre sans ajout de conservateur sur site) :

- prélèvement d'environ 20 g de sol (15 à 25 g selon les laboratoires), un rapport volumique de 1 pour 1 entre la masse de sols (g) et le volume de méthanol (mL) ;
- méthanol comme solvant d'extraction au laboratoire. Cela constitue une adaptation demandée dans le cadre du programme MACAOH, certains laboratoires utilisant l'eau distillée comme solvant d'extraction ;
- flacons en verre avec bouchon étanche, volume 250 mL (conformément à la norme ISO 11464 imposée par le COFRAC (> 500 g de sols)), diamètre d'ouverture minimal 30 mm ;
- prise de l'aliquote de sol au laboratoire à l'aide d'un micro-carottier ou d'une seringue (la spatule étant proscrite). Le choix de l'aliquote était de la responsabilité du laboratoire. Chaque laboratoire a précisé de façon détaillée la procédure d'extraction (outil de prélèvement, durée, pesée, température, ...) ;
- extraction réalisée 72 h au maximum après l'échantillonnage sur site. Délai maximum entre extraction et analyse : 7 jours ;

🟡 **protocole n°4** : la procédure est identique à celle du protocole n°3 hormis un volume de sols prélevé et soumis à l'analyse qui est plus conséquent : 100 mL [# 200 g] à extraire à l'aide de 100 mL de méthanol.

#### 4.1.3.2 Résultats

La comparaison des résultats de ces 4 protocoles a mis en évidence les points suivants :

- 1) **Tous les protocoles permettent de mettre en évidence de très fortes hétérogénéités de concentrations (au moins 2 ordres de grandeur) entre deux échantillons distants de 50 cm.** Les 4 procédures identifient des concentrations élevées en PCE et TCE (entre 1,5 g/kg et 10 g/kg MS), ainsi qu'en cis-DCE présent uniquement dans les horizons supérieurs (Figure 15).

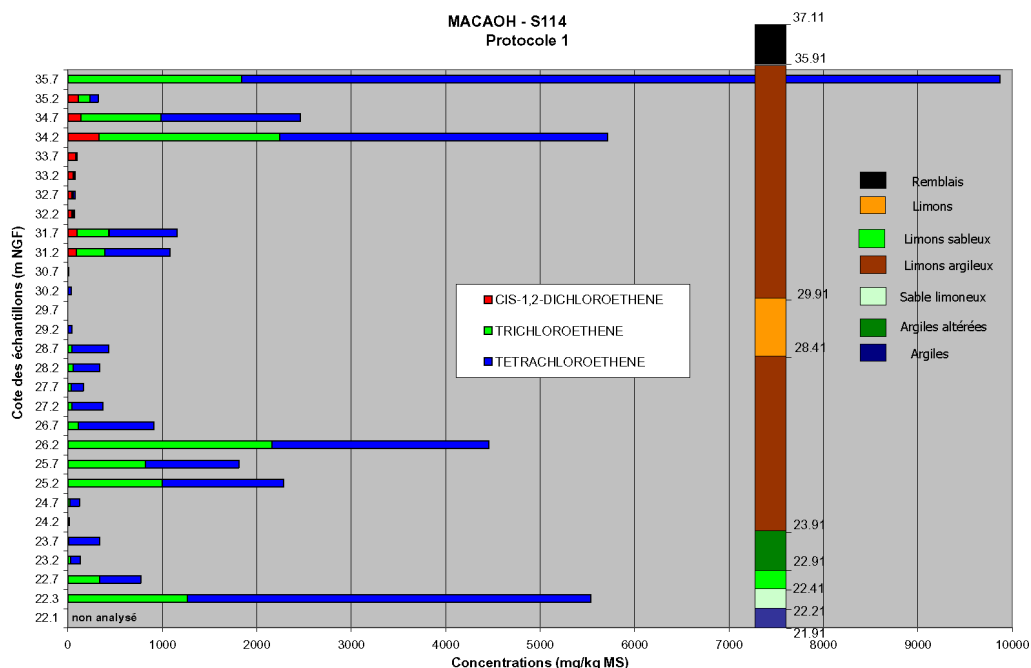


FIGURE 15 - PROFIL DES CONCENTRATIONS EN ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES ISSU DU PROTOCOLE N°1

- 2) Pour un même laboratoire, **les protocoles 1 et 2 rendent compte de concentrations systématiquement supérieures aux protocoles 3 et 4**. Les concentrations varient d'un facteur 1,5 à 22 selon les protocoles utilisés. Les résultats du protocole 1 indiquent en moyenne des valeurs plus fortes que le protocole 2, les protocoles 3 et 4 étant très similaires (Tableau 5).

Composé	Moyenne des ratios entre 2 protocoles			
	Protocole 1 / Protocole 2	Protocole 2 / Protocole 3	Protocole 3 / Protocole 4	Protocole 1 / Protocole 4
PCE	3,1	3,1	1,2	3,7
TCE	2,5	2,3	1,2	2,4
Cis-DCE	2,4	1,2	1,2	1,8
CV	2,9	4,3	1,6	7,5

**TABLEAU 5 - MOYENNE DES RATIOS DE CONCENTRATION EN ORGANO-CHLORÉS  
COMPARAISON DES 4 PROTOCOLES**

- 3) Par ailleurs, la comparaison des 4 protocoles à l'aide d'un traitement statistique de type Z-score<sup>10</sup> (Tableau 6 et Figure 16) indique de **très probables pertes importantes de CV (et dans une moindre mesure du cis-DCE) avec les protocoles 3 et 4**. La Figure 16-d montre que, pour chaque échantillon présentant des concentrations en CV supérieures à la limite de quantification (LQ) analytique (c'est le cas des échantillons 1 à 10 seulement), les protocoles 1 et 2 montrent des concentrations systématiquement supérieures à la moyenne des 4 protocoles (sauf pour le protocole 2 sur l'échantillon 9) et les protocoles 3 et 4 montrent des concentrations systématiquement inférieures à la moyenne des 4 protocoles (sauf pour le protocole 3 sur l'échantillon 6). La synthèse présentée Tableau 6 permet de préciser, toujours pour le CV, que le protocole 1 donne des concentrations supérieures à la moyenne des 4 protocoles sur 100% des échantillons (10 échantillons où  $C_{sol} >$  limite de quantification), le protocole 2 sur 80% des échantillons, le protocole 3 sur 10% et le protocole 4 sur aucun échantillon. Ce constat est un fait marquant, compte tenu du volume important de sols prélevé et soumis à l'analyse, d'une lithologie de type limono-argileuse peu propice à la volatilisation et d'un mode opératoire R&D a priori plus sécurisé que les procédures de routine.

Z-score > 0	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3	Protocole 4
PCE	45%	59%	34%	24%
TCE	72%	66%	28%	17%
Cis-DCE	77%	54%	23%	0%
CV	100%	80%	10%	0%

**TABLEAU 6 - FRÉQUENCE DES Z-SCORES POSITIFS POUR LES PROTOCOLES N°1 À 4**

<sup>10</sup> La comparaison de 4 séries de 30 valeurs (ici chaque valeur d'une même série correspond à la concentration mesurée dans un échantillon de sol différent, les séries étant les différents protocoles testés) à l'aide des z-scores correspond à la mesure, pour chaque échantillon, de la distance d'une valeur de concentration à la moyenne des 4 valeurs données par chacun des protocoles normée par l'écart type de ces 4 valeurs. Pour 2 séries, l'interprétation est limitée (+1 pour la valeur supérieure à la moyenne et -1 pour l'autre) mais elle permet de quantifier la fréquence de la surestimation d'une série par rapport à l'autre.

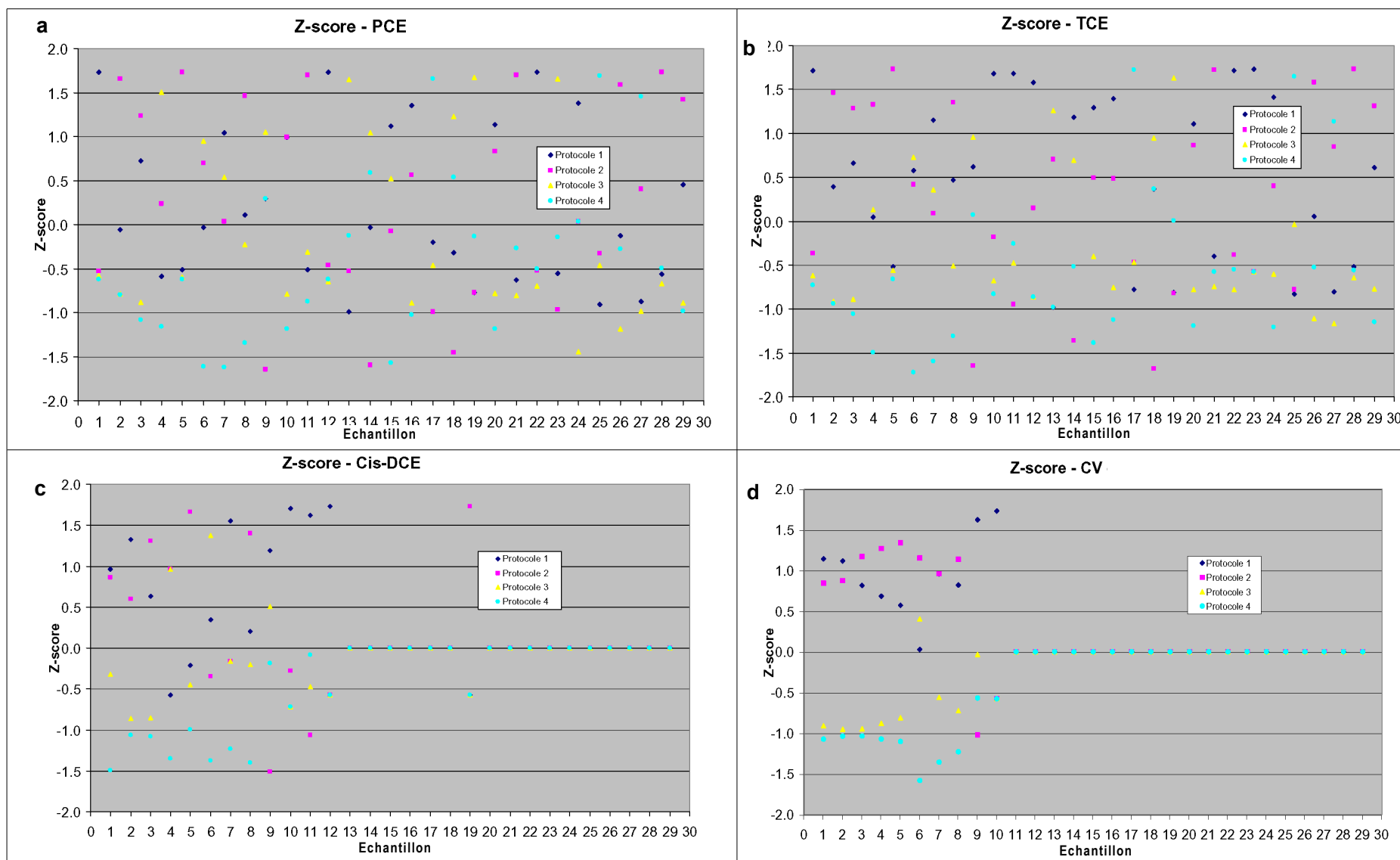


FIGURE 16 - Z-SCORES DES CONCENTRATIONS ISSUES DES PROTOCOLES N°1 À 4 POUR LE PCE (A), TCE (B), CIS-DCE (C) ET CV (D)

- 4) Plusieurs laboratoires ayant mis en œuvre plusieurs protocoles, la comparaison des résultats montre que **pour un même protocole, il existe un « effet laboratoire » (biais systématique)**. Comme illustré Tableau 7, pour le protocole 3 auquel tous les laboratoires ont participé, la moyenne des ratios de concentration entre 2 laboratoires varie de 1 à 9 pour le PCE.

Composé	Protocole 3 – Moyenne et médiane des ratios entre 2 laboratoires					
	Laboratoire 2/ Laboratoire 1	Laboratoire 2/ Laboratoire 3	Laboratoire 2/ Laboratoire 4	Laboratoire 1/ Laboratoire 3	Laboratoire 1/ Laboratoire 4	Laboratoire 3/ Laboratoire 4
PCE – moyenne	7,0	4,0	9,0	1,2	2,4	3,4
PCE – médiane	2,4	1,8	2,1	0,97	1,2	1,2
TCE – moyenne	4,6	2,4	4,4	0,73	1,5	2,6
TCE – médiane	2,7	1,4	2,2	0,66	0,86	1,3
DCE – moyenne	1,7	1,8	2,2	1,2	1,4	1,1
DCE – médiane	1,3	1,2	1,5	1,0	1,1	1,1
CV – moyenne	1,9	3,0	1,9	0,84	1,0	1,0
CV – médiane	1,9	1,9	1,5	0,78	1,0	0,92

TABLEAU 7 - TRAITEMENT STATISTIQUE DES RATIOS DE CONCENTRATIONS POUR LE PROTOCOLE N°3

#### 4.1.3.3 Procédure de contrôle de la fiabilité des résultats d'analyse

Le groupement MACAOH a fait parvenir aux 4 laboratoires commerciaux 5 **extraits méthanoliques rigoureusement identiques** (échantillons A à E, flacons de 2 mL sans headspace) issus du protocole n°1 pour le dosage des composés organo-chlorés aliphatiques. Deux standards internes d'extraction (1,1,2-TCA et chlorobenzène, absents des sols du site) ont été ajoutés par l'IFP dans le méthanol préalablement à l'introduction des échantillons de sols sur site.

Les résultats bruts (sans correction) sont les suivants (Tableau 8) :

- le même laboratoire (laboratoire n°2) indique systématiquement les concentrations maximales pour tous les échantillons et tous les composés. La cause de cette anomalie a été identifiée grâce au SIE (standard interne d'extraction), les concentrations déterminées étant supérieures d'un facteur 10 environ à celles des autres laboratoires (problème de dilution) ;
- un laboratoire (laboratoire n°4) donne systématiquement des concentrations plus faibles d'un facteur 2 environ par rapport à la concentration de référence, pour tous les échantillons et tous les composés.

Les résultats corrigés par rapport à la concentration en 1,1,2-TCA (SIE) indiquent les éléments suivants (Tableau 9 et Tableau 10) :

- 3 des 4 laboratoires (en excluant l'IFP qui fait office de référence pour cette procédure) donnent des concentrations qui varient encore d'un facteur 1 à 2 entre le minimum et le maximum ;
- la disparition des tendances systématiques à la surestimation ou à la sous-estimation de certains laboratoires.



Laboratoires		Echantillon A					Echantillon B					Echantillon C				
		n°1	n°2	n°3	n°4	IFP	n°1	n°2	n°3	n°4	IFP	n°1	n°2	n°3	n°4	IFP
Tétrachloroéthylène	mg/kg MS	75	990	63	58	88	1600	15000	1100	760	1478	2800	23000	2300	1200	3470
Trichloroéthylène	mg/kg MS	80	1200	83	64	122	770	9700	690	470	850	1200	15000	1300	720	1910
cis-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	80	980	64	53	112	170	2000	120	83	138	300	3400	250	140	332
Trans-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	<2,5 #	4,0	0,21	0,20	-	<10 #	9,8	0,53	0,60	-	<10 #	17	1,0	1,1	-
1,1-dichloroéthylène	mg/kg MS	<2,5 #	-	2,6	<0,1	-	<10 #		2,1	0,10	-	<10 #		3,9	0,30	-
Chlorure de vinyle	mg/kg MS	<1,5 #	17	0,96	0,30	-	<6 #	20	1,2	0,40	-	<6 #	32	2,2	0,70	-
1,1,2-TCA (standard interne)	mg/kg MS	88	1100	65	n.a.*	86 ***	84	970	< 0,2 **	n.a.*	75 ***	110	1300	< 0,2 **	n.a.*	103 ***

Laboratoires		Echantillon D					Echantillon E				
		n°1	n°2	n°3	n°4	IFP	n°1	n°2	n°3	n°4	IFP
Tétrachloroéthylène	mg/kg MS	660	7400	580	400	723	29	220	15	15	14
Trichloroéthylène	mg/kg MS	240	3400	230	180	342	8.0	58	4.2	4,0	4.1
cis-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	95	1100	76	75	94	2.3	0,69	<0,1	<0,1	0
Trans-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	<5 #	5,7	0,35	0,30	-	<2,5 #	<0,50	<0,1	<0,1	-
1,1-dichloroéthylène	mg/kg MS	<5 #	-	3,9	<0,1	-	<2,5 #	-	5,4	0,40	-
Chlorure de vinyle	mg/kg MS	<3 #	19	1,2	0,40	-	<1,5 #	<1,0	<0,02	<0,1	-
1,1,2-TCA (standard interne)	mg/kg MS	110	1300	72	n.a.*	112 ***	150	1700	110	n.a.*	143 ***

Légende : # Limite de Quantification (LQ) élevée du fait de la matrice

\* n.a. : le pack analytique commandé au laboratoire n°4 ne comporte pas le 1,1,2-TCA

\*\* le 1,1,2-TCA co-élué avec le PCE, il n'est donc pas identifié pour les échantillons B et C

\*\*\* concentrations théoriques données par le calcul

Concentration minimale dans l'échantillon pour chaque composé

Concentration maximale dans l'échantillon pour chaque composé

TABLEAU 8 - RÉSULTATS BRUTS POUR LA PROCÉDURE DE CONTRÔLE DE LA FIABILITÉ DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

		Echantillon A					Echantillon B					Echantillon C				
Laboratoires		n°1	n°2	n°3 *	n°4 **	IFP ***	n°1	n°2	n°3 *	n°4 **	IFP ***	n°1	n°2	n°3 *	n°4 **	IFP ***
Tétrachloroéthylène	mg/kg MS	73	78	83	58	88	1421	1154	1528	760	1478	2616	1818	3194	1200	3470
Trichloroéthylène	mg/kg MS	78	94	110	64	122	684	746	958	470	850	1121	1186	1806	720	1910
cis-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	78	77	85	53	112	151	154	167	83	138	280	269	347	140	332
Trans-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS		0,31	0,28	0,20			0,75	0,74	0,60			1,3	1,4	1,1	
1,1-dichloroéthylène	mg/kg MS			3,4					2,9	0,10				5,4	0,30	
Chlorure de vinyle	mg/kg MS		1,3	1,3	0,30			1,5	1,7	0,40			2,5	3,1	0,70	
1,1,2-TCA (standard interne)	mg/kg MS	86	86	86	86	86	75	75	75	75	75	103	103	103	103	103

		Echantillon D					Echantillon E				
Laboratoires		n°1	n°2	n°3 *	n°4 **	IFP ***	n°1	n°2	n°3 *	n°4 **	IFP ***
Tétrachloroéthylène	mg/kg MS	672	638	902	400	723	28	18	19	15	14
Trichloroéthylène	mg/kg MS	244	293	358	180	342	7,6	4,9	5,5	4,0	4,1
cis-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS	97	95	118	75	94	2,2	0,06			0,00
Trans-1,2-dichloroéthylène	mg/kg MS		0,49	0,54	0,30						
1,1-dichloroéthylène	mg/kg MS			6,1					7,0	0,40	
Chlorure de vinyle	mg/kg MS		1,6	1,9	0,40						
1,1,2-TCA (standard interne)	mg/kg MS	112	112	112	112	112	143	143	143	143	143

Légende : \* le 1,1,2-TCA co-éluant avec le PCE, il n'est donc pas identifié pour les échantillons B et C. La moyenne du facteur de correction des échantillons A, D et E, soit 0,72, est retenue

\*\* le pack analytique commandé au Laboratoire n°4 ne comportant pas le 1,1,2-TCA, la concentration en 1,1,2-TCA est supposée égale à la concentration théorique (IFP).

Les résultats sont donc donnés à titre indicatif mais n'entrent pas dans la comparaison menée entre les valeurs corrigées.

\*\*\* les résultats sont les résultats bruts, la correction intervient par rapport au SIE avec les valeurs données par l'IFP comme référence

Concentration minimale dans l'échantillon pour chaque composé sans tenir compte du Laboratoire n°4 puisque la correction par rapport au SIE n'a pas été réalisée

Concentration maximale dans l'échantillon pour chaque composé sans tenir compte du Laboratoire n°4 puisque la correction par rapport au SIE n'a pas été réalisée

**TABLEAU 9 - RÉSULTATS CORRIGÉS PAR RAPPORT AU 1,1,2-TCA (STANDARD INTERNE D'EXTRACTION) POUR LA PROCÉDURE DE CONTRÔLE DE LA FIABILITÉ DES RÉSULTATS ANALYTIQUES**

	Echantillon A					Echantillon B					Echantillon C				
	moyenne* (mg/kg MS)	écart type** (mg/kg MS)	Laboratoire n°4* (mg/kg MS)	Ratio Laboratoire n°4* / moyenne*	Ratio Maximum / minimum**	moyenne* (mg/kg MS)	écart type** (mg/kg MS)	Laboratoire n°4* (mg/kg MS)	Ratio Laboratoire n°4* / moyenne*	Ratio Maximum / minimum**	moyenne* (mg/kg MS)	écart type** (mg/kg MS)	Laboratoire n°4* (mg/kg MS)	Ratio Laboratoire n°4* / moyenne*	Ratio Maximum / minimum**
Tétrachloroéthylène	81	6,4	58	0,72	1,2	1395	167	760	0,54	1,3	2775	730	1200	0,43	1,9
Trichloroéthylène	101	19	64	0,63	1,6	810	120	470	0,58	1,4	1505	410	720	0,48	1,7
cis-1,2-dichloroéthylène	88	16	53	0,60	1,5	152	12	83	0,54	1,2	307	38	140	0,46	1,3
Trans-1,2-dichloroéthylène	0,30	0,02	0,20	0,68	1,1	0,75	0,01	0,60	0,81	1,0	1,4	0,03	1,1	0,81	1,0
1,1-dichloroéthylène	3,4		0,00	0,00	1,0	2,9		0,10	0,03	1,0	5,4		0,30	0,06	1,0
Chlorure de vinyle	1,3	0,04	0,30	0,23	1,0	1,6	0,09	0,40	0,25	1,1	2,8	0,37	0,70	0,25	1,2
1,1,2-TCA (standard interne)	86	0,00	86	1,0	1,0	75	0,00	75	1,0	1,0	103	0,00	103	1,0	1,0
	Echantillon D					Echantillon E									
	moyenne* (mg/kg MS)	écart type** (mg/kg MS)	Laboratoire n°4* (mg/kg MS)	Ratio Laboratoire n°4* / moyenne*	Ratio Maximum / minimum**	moyenne* (mg/kg MS)	écart type** (mg/kg MS)	Laboratoire n°4* (mg/kg MS)	Ratio Laboratoire n°4* / moyenne*	Ratio Maximum / minimum**					
Tétrachloroéthylène	734	118	400	0,55	1,4	20	5,8	15	0,76	2,0					
Trichloroéthylène	309	51	180	0,58	1,5	5,5	1,5	4,0	0,73	1,9					
cis-1,2-dichloroéthylène	101	12	75	0,74	1,3	0,75	1,2	0,00	0,00						
Trans-1,2-dichloroéthylène	0,52	0,04	0,30	0,58	1,1			0,00							
1,1-dichloroéthylène	6,1		0,00	0,00	1,0	7,0		0,40	0,06	1,0					
Chlorure de vinyle	1,8	0,16	0,40	0,23	1,1			0,00							
1,1,2-TCA (standard interne)	112	0,00	112	1,0	1,0	143	0,00	143	1,0	1,0					
Légende	* le pack analytique commandé au Laboratoire n°4 ne comportant pas le 1,1,2-TCA, la concentration en 1,1,2-TCA est supposée égale à la concentration théorique(IFP)														
	** moyenne, écart type, minimum et maximum des résultats bruts ramenés par rapport au SIE pour tous les laboratoires sauf le Laboratoire n°4 puisque la correction par le SIE n'a pas été réalisée														

TABLEAU 10 - EXPLOITATION STATISTIQUE DES RÉSULTATS CORRIGÉS POUR LA PROCÉDURE DE CONTRÔLE DE LA FIAILITÉ DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

#### 4.1.3.4 Conclusions

Concernant le choix du protocole, la comparaison des résultats des 4 protocoles montre que :

- ◆ **la taille de la prise d'échantillon de sol (20 ou 100 g) n'a pas d'incidence significative sur les résultats obtenus.** Dans ces conditions, il est évident qu'il convient de réduire le volume de sol échantillonné et une prise d'essai de 20 g sera suffisante pour des terrains de type limoneux ;
- ◆ **l'extraction sur site permet de mesurer des quantités sensiblement plus élevées de cis-DCE et surtout de CV dans des terrains limoneux.** Cette différence entre extraction sur site et hors site pourrait être encore plus forte pour des sols de granulométrie supérieure (sables, graviers, ...) et pour des procédures en routine ;

En conséquence, le protocole retenu dans ce guide et décrit § 4.2 est le **protocole n°2** (extraction sur site, 20 g de sol).

Par ailleurs, les constats suivants ressortent des résultats des essais et des différentes réunions de travail entre les partenaires du groupement MACAOH et les laboratoires commerciaux :

- ◆ **un manque de clarté dans les conditions de préparation/extraction des échantillons au laboratoire** (outil de prélèvement utilisé au laboratoire, durée et température des étapes d'extraction et de décantation des échantillons, utilisation d'un standard interne d'analyse) ;
- ◆ une tendance des laboratoires, peut-être sous la pression des donneurs d'ordre, à privilégier le seuil de détection ou la limite de quantification comme indice de performance. De ce fait, il est certain que des « faux-positifs » sont identifiés (contaminations croisées, effets mémoires, ...). Ainsi, l'un des laboratoires a mesuré à plusieurs reprises (dans 5 prélèvements) du 1,1,2-TCA qui n'existait très probablement pas car aucun autre laboratoire ne l'a identifié et ce composé n'a pas été mesuré dans les échantillons d'eau de nappe du site ;
- ◆ **un besoin fort de sécuriser la mesure analytique produite et rendue.** Par exemple, une erreur de dilution d'un facteur 10 (erreur très classique) ne peut être identifiée que par l'introduction d'un **standard interne d'extraction** (SIE) et le contrôle de la mesure de celui-ci (carte de contrôle). Le SIE valide en outre le caractère conservateur du méthanol vis-à-vis des composés organo-chlorés. La sécurisation de l'analyse est un point clé pour assurer au donneur d'ordre la fiabilité des résultats compte tenu des enjeux de la valorisation des données ;
- ◆ une **grande variabilité dans les mesures obtenues**, malgré les corrections apportées par l'emploi du SIE et la rectification de l'erreur de dilution. Les calages analytiques sont très différents selon les laboratoires et **il est fréquent d'obtenir des valeurs qui vont du simple au double pour un même échantillon, écart jugé trop élevé d'un point de vue analytique ;**
- ◆ **le manque de transparence des laboratoires vis-à-vis du donneur d'ordre**, notamment sur l'analyse critique des résultats et/ou des conditions opératoires (même pour le cas élémentaire de l'erreur de dilution). Dans les conditions opérantes actuelles, le donneur d'ordre ne dispose pas de moyens de « contrôle » et ne dispose d'aucune assurance quant à la qualité des résultats rendus. Les laboratoires ne disposent pas d'une procédure bien adaptée pour valider les résultats qu'ils produisent.

## 4.2 Protocole de prélèvement et d'analyse des sols

**Le protocole dit « MACAOH » de caractérisation d'une zone source inclut toute la chaîne de prestations allant du prélèvement sur site au rendu par le laboratoire.**

Ce protocole ne peut être envisagé que dans le cadre d'un **partenariat entre le laboratoire et le donneur d'ordre** (en particulier les bureaux d'études), au sein d'un accord global et à l'aide d'un cahier des charges détaillé. L'application de ce protocole validé dans le cadre de MACAOH pour les seuls sols limoneux est d'autant plus souhaitable pour des lithologies de granulométries supérieures (plus forte hétérogénéité du matériau à l'échelle de la carotte, nécessité de limiter les pertes par volatilisation et éventuellement par dépiégeage capillaire).

Pour la caractérisation d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques (présence de phase organique), **la recherche de concentrations élevées (ainsi que leur distribution) est prioritaire**. Le solvant retenu est le méthanol, comme le préconise la méthode USEPA/5035A et la norme NF ISO 22155.

Le cahier des charges entre le donneur d'ordre et le laboratoire pourra comporter les éléments détaillés ci-après. Les volumes de sols et de méthanol préconisés sont adaptés à des granulométries fines, de type argiles et limons, et également les sables. Une variante du protocole est proposée pour les granulométries supérieures (graviers, galets, blocs, matériaux indurés).

### 4.2.1 Etape n°1 : préparation des flacons au laboratoire

- ◆ Préparation des flacons dits « d'extraction » : flacons droits en verre (volume utile 100 mL, diamètre intérieur du col 30 à 35 mm), avec **20 mL de solution méthanolique contenant le SIE (Standard Interne d'Extraction)**. Ce SIE doit être de préférence une molécule deutérée, dont le choix doit être proposé par le laboratoire afin d'être adapté à ses conditions chromatographiques validées. La méthode 5035A cite les 4-bromofluorobenzène (qui n'est pas un deutéré), 1,2-dichloroéthane-d4 et toluène-d8 comme des SIE adaptés. Il est conseillé de ne pas modifier fréquemment la concentration du SIE (pour une zone source, une concentration en SIE de 150 mg/L dans le méthanol peut être envisagée). Un second SIE pourra être introduit afin d'élargir les possibilités de quantification sur une plage plus étendue. Si l'utilisation d'une molécule deutérée n'est pas retenue, il conviendra de vérifier que le SIE introduit n'est pas une molécule déjà présente dans la pollution du site.
- ◆ Pesée des flacons dits « d'extraction ».
- ◆ Réalisation d'un « **blanc de transport** » (flacon avec ajout de méthanol et SIE, qui est envoyé sur le site, puis ramené au laboratoire avec les autres flacons, avant d'être analysé). Ce blanc est utilisé également comme **témoin** pour l'analyse.
- ◆ Expédition sur le lieu de prélèvement, avec les références de sécurité nécessaires selon la réglementation en vigueur rappelée succinctement ci-après.

#### Transport par route des flacons contenant du méthanol

Le transport du méthanol par route est réglementé par l'Accord européen relatif au transport international de marchandises dangereuses par route (dit réglementation ADR, première version en 1957, dernière version en 2005).

Au titre de cette réglementation, le méthanol (n° ONU 1230) appartient à la "classe 3" des marchandises dangereuses (liquides inflammables et toxiques) et est affecté au "groupe d'emballage II" (matières moyennement dangereuses).

Si les quantités de matières dangereuses à bord d'un véhicule ne dépassent pas les seuils indiqués dans la sous section 1.1.3.6 (partie 1 de l'annexe A de l'ADR), le transport est exonéré d'une partie des prescriptions applicables. Ce seuil est fixé à 333 litres par unité de transport (véhicule sans remorque) pour le méthanol (catégorie de transport n°2).

Certaines dispositions restent cependant obligatoires; notamment (liste non exhaustive) :

- ◆ la formation spécifique du personnel en matière de réglementation et de sécurité (risques et dangers) ;
- ◆ l'application des prescriptions relatives à la construction des emballages et aux épreuves qu'ils doivent subir : les flacons en verre (emballages intérieurs) et l'emballage extérieur (caisse) constituent ainsi un "emballage combiné" qui doit être conforme à un modèle type éprouvé et agréé (partie 6 de l'annexe A de l'ADR). *Les dispositions relatives à l'utilisation des emballages précisent notamment que les emballages intérieurs doivent être emballés dans les emballages extérieurs de façon à éviter, dans les conditions normales de transport, qu'ils se brisent ou laissent échapper leur contenu dans les emballages extérieurs. Les emballages intérieurs fragiles tels que les récipients en verre doivent être assujettis dans les emballages extérieurs avec l'interposition de matières de rembourrage appropriées ;*
- ◆ l'étiquetage des colis : le numéro ONU (1230), précédé des lettres « UN », ainsi que les modèles d'étiquette n° 3 (liquides inflammables) et n° 6.1 (matières toxiques), doivent figurer de façon claire et durable sur l'emballage extérieur ;
- ◆ la présence à bord du véhicule d'un "document de transport" (remis au transporteur par l'expéditeur), sur lequel devra apparaître en particulier l'indication suivante "transport ne dépassant pas les limites libres prescrites à la sous section 1.1.3.6 (réglementation ADR)";
- ◆ la présence d'un appareil portatif de lutte contre l'incendie dans le véhicule d'une capacité minimale de 2 kg de poudre.

Il est important de noter que lors du retour des échantillons au laboratoire d'analyse (flacons contenant du méthanol et du sol pollué), la nomenclature de l'ADR qui s'applique n'est plus celle du méthanol mais plutôt celle de « solides ou mélanges de solides contenant du liquide inflammable ayant un point d'éclair inférieur ou égal à 61°C, N.S.A (*rubrique non spécifiée par ailleurs*) » (n° ONU 3175, en précisant la présence de méthanol). Cette désignation appartient à la "classe 4.1" des marchandises dangereuses (étiquette 4.1, matières solides inflammables) et est également affectée au "groupe d'emballage II".

De façon pratique, les dispositions indiquées ci-dessus relatives au transport du méthanol s'appliquent mais avec un étiquetage des colis différent pour le transport des échantillons du site au laboratoire.

Dans le cadre de la mise en œuvre du protocole proposé (transports aller et retour), il est indispensable que les différents acteurs de la chaîne allant du prélèvement à l'analyse prennent connaissance des dispositions spécifiques stipulées dans l'ADR, et notamment celles concernant l'agrément des emballages combinés, les conditions de transport et les renseignements qui doivent figurer dans le « document de transport ».

## 4.2.2 Etape n°2 : prélèvement des échantillons et extraction sur site

- ◆ **Le sondage est réalisé en carottage sous gaine PVC ou autre matériau.** La technique de foration devra éviter le remaniement des terrains et la perte de polluants par dépiégeage capillaire ou par volatilisation (injection d'air proscrite, injection de fluides à éviter), la technique étant à adapter selon la lithologie. **Le pas d'examen sera classiquement de 0,5 ou 1 mètre**, éventuellement d'un pas inférieur à l'interface entre deux niveaux lithologiques présentant un fort contraste de perméabilité. **Le milieu poreux sera examiné sur l'ensemble de la verticalité, jusque dans les premiers décimètres du substratum** (de la stricte responsabilité du géologue du bureau d'études, dont la présence sur site est indispensable). Le géologue veillera notamment à ne pas traverser l'horizon peu perméable afin d'éviter de mettre en communication les différents aquifères superposés.
- ◆ Le prélèvement du sol pour l'extraction au méthanol est effectué à l'aide d'un emporte-pièce. Les seringues jetables en PET de 10 mL dont l'embout est découpé sont bien adaptées pour les matériaux meubles (Figure 17). Pour les matériaux indurés, un emporte-pièce en inox est recommandé. La masse de sol, d'environ 20 g, est introduite dans le flacon « d'extraction » (Figure 18). Contrairement aux recommandations de la méthode USEPA/5035A, un rapport proche de 1 pour 1 entre le sol (g) et le méthanol (mL) a été retenu (rappel : dans la méthode USEPA/5035A, il est recommandé 5 g de sol dans 10 mL de méthanol, soit environ 2,5 mL de sol pour 10 mL de méthanol).

- Une pesée sur site devrait être réalisée, plus à des fins de contrôle de la prise d'essai car la précision des balances de terrain n'est probablement pas adaptée.
- Un second prélèvement de sol brut (sans agent conservateur) est réalisé en pots (verre ou polypropylène) pour la détermination de la matière sèche.

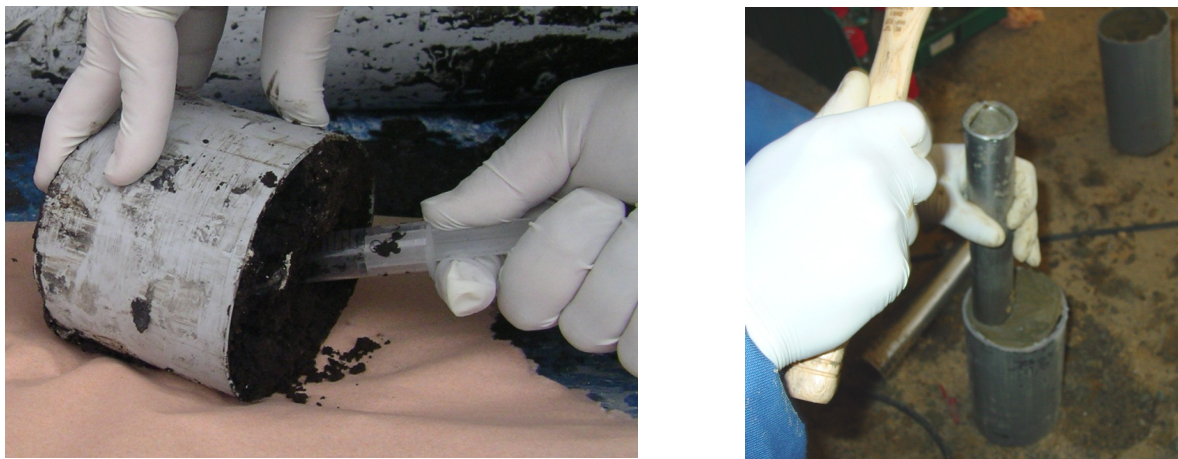


FIGURE 17 - PRÉLÈVEMENT SUR SITE DE SOLS À L'AIDE D'UN EMPORTE-PIÈCE (PET À GAUCHE, INOX À DROITE)

- Agitation manuelle du flacon sur site pour un contrôle sommaire de l'étanchéité du flacon et une déstructuration du sol. Une attention particulière doit être accordée à la propreté du pas de vis du flacon lors du rebouchage (risques de bris et de perte d'étanchéité).



FIGURE 18 - FLACON D'EXTRACTION AVEC LE MÉTHANOL ET LE SOL (SOL DANS LE FLACON DE GAUCHE, SOL ET MÉTHANOL DANS LE FLACON DE DROITE)

- Expédition des échantillons au laboratoire, dans les conditions réglementaires (ADR) rappelées précédemment (n° ONU 3175). L'extrait méthanolique permet de s'affranchir des conditions normatives de conservation et de transport (une fois dans le méthanol, le risque de perte par volatilisation des organo-chlorés volatils est plus que négligeable). Il est cependant recommandé une conservation sur site et un transport des échantillons à l'obscurité, avec un délai maximal de 5 jours entre le prélèvement et l'arrivée au laboratoire.
- Le donneur d'ordre précisera la liste des composés à analyser et le degré de pollution présumé de chaque échantillon (étude historique, observations de terrain). Sauf demande spécifique du donneur d'ordre, le laboratoire réalisera uniquement les analyses sur l'extrait méthanolique, avec une limite de quantification par composé de l'ordre de 200 µg/kg.

### 4.2.3 Etape n°3 : analyse au laboratoire

- ◆ Réception des flacons d'extraction. Selon la recommandation de la norme NF ISO 22155, les échantillons sont stockés au froid ( $T=4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) et à l'abri de la lumière, et doivent être traités dans un délai de 4 jours (par rapport à la date d'arrivée au laboratoire).
- ◆ Pesée des flacons avec le sol conservé dans le méthanol. Détermination de la masse nette de sol. Contrôle de l'adéquation avec les masses déterminées à l'envoi (fourchette de tolérance à déterminer). Extraction dont les conditions seront précisées par le laboratoire (agitation, sonication - les paramètres critiques sont décrits dans la méthode USEPA/5035A).
- ◆ Après décantation, une aliquote d'extrait méthanolique (qui contient le SIE) est récupérée après filtration (le type de filtration sera précisé par le laboratoire) et élimination des premiers 500  $\mu\text{L}$  ou après une simple décantation. Le conditionnement peut être réalisé en flacons de 2 mL qui seront conservés au froid et à l'obscurité pour un contrôle ultérieur (14 jours au maximum pour la méthode USEPA/5035A). Mentionnons que la filtration n'est nécessaire que lorsque l'extrait méthanolique contient trop de matières en suspension.
- ◆ En fonction de son organisation et de ses usages analytiques, le laboratoire peut réaliser un « screening » (analyse rapide semi-quantitative) pour l'évaluation de la concentration des composés. Sans cette étape facultative, le laboratoire effectue une recherche des composés organo-chlorés pour des concentrations « estimées » de l'ordre de 1 à 500 mg/kg. Les composés qui sortent du domaine de validation (saturation du signal par exemple) doivent bien évidemment être ré-analysés après une dilution adaptée. Le laboratoire doit assurer la traçabilité des dilutions réalisées. La mise en place d'un interfaçage entre l'analyseur et le LIMS<sup>11</sup> du laboratoire est utile pour fiabiliser les transferts des données ainsi que les différents calculs à réaliser en évitant le passage par des étapes manuelles de recopie et de calcul manuel.
- ◆ Le laboratoire doit utiliser au moins un **SIA (Standard Interne d'Analyse)**. Le SIA peut être le chlorobenzène-d5, le 1,4-dichlorobenzène-d4, le fluorobenzène (recommandés par la méthode USEPA/5035A) ou d'autres composés tels que le trifluoroéthène ou le dibromofluorométhane. Le SIA rend compte d'instabilités de la machine mais ne permet pas de statuer sur son bon fonctionnement, lequel est contrôlé par des CQI (Contrôle Qualité Interne) analysés par la machine tous les  $n$  échantillons et dont la traçabilité est reportée sur une carte de contrôle.
- ◆ **Les concentrations en organo-chlorés doivent être corrigées avec le SIE.**
- ◆ L'ensemble du protocole de prélèvement et d'analyse est validé quand le taux de récupération du SIE est satisfaisant – taux à déterminer conjointement par le bureau d'études et le laboratoire (généralement compris entre 70 et 130%).
- ◆ Analyse des matières sèches sur l'échantillon de sol brut.

<sup>11</sup> Laboratory Interface Management System. Le LIMS gère l'échantillon depuis son enregistrement à réception au laboratoire jusqu'au bordereau de résultat analytique.



#### 4.2.4 Etape n°4 : compte rendu du laboratoire

Le compte-rendu du laboratoire comprendra pour chaque échantillon (y compris le blanc de transport) :

- ◆ les techniques analytiques et normes utilisées,
- ◆ les concentrations en composés organo-chlorés aliphatiques et les matières sèches. Il s'agit des **valeurs corrigées avec le SIE**, avec un commentaire lorsque le taux de récupération du SIE sort de la fourchette de validation. Les concentrations sont exprimées par rapport à la matière sèche, avec leur incertitude. **Le bordereau d'analyse devra présenter les chloroéthènes et les autres familles (chloroéthanes et chlorométhanes) dans l'ordre de la déchloration réductrice anaérobie (fonction du nombre d'hétéro-atomes) pour une lecture facilitée de la biologie du site** (Tableau 11).
- ◆ la concentration théorique en SIE et les taux de récupération du SIE (en tenant compte de la dilution aqueuse).

Famille	Composé
Chloroéthènes	Tétrachloroéthène
	Trichloroéthène
	1,1-dichloroéthène
	Cis-1,2-dichloroéthène
	Trans-1,2-dichloroéthène
	Monochloroéthène (chlorure de vinyle)
Choroéthanes	Hexachloroéthane
	Pentachloroéthane
	1,1,1,2-tétrachloroéthane
	1,1,2,2-tétrachloroéthane
	1,1,1-trichloroéthane
	1,1,2-trichloroéthane
	1,1-dichloroéthane
	1,2-dichloroéthane
	Chloroéthane
Chlorométhanes	Tétrachlorométhane
	Trichlorométhane
	Dichlorométhane
	Chlorométhane

**TABLEAU 11 - LISTE DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES, AVEC L'ORDRE D'APPARITION SOUHAITABLE SUR LE BORDEREAU ANALYTIQUE DU LABORATOIRE**

#### Coûts supplémentaires induits par le protocole

La mise en œuvre d'une telle chaîne de prélèvement et d'analyse a été proposée aux critiques de plusieurs laboratoires commerciaux.

La mise en œuvre de ce protocole n'implique pas d'étape supplémentaire dans le processus analytique. Seule l'introduction du/des SIE, les préparations d'expédition et un éventuel surcoût pour le flaconnage sont des innovations éventuelles vis-à-vis des méthodologies usuelles. En effet, les autres étapes à réception des échantillons se déroulent de la même façon que lors de l'extraction au laboratoire. Le surcoût du volet laboratoire est estimé à 10% (y compris la fourniture d'une seringue de prélèvement de sols).

Par contre, vis-à-vis des pratiques habituelles, l'analyse systématique des sols avec un pas d'examen de 0,5 ou 1 mètre génère un nombre sensiblement plus élevé d'échantillons à analyser, ce qui se traduit formellement par un coût supplémentaire. Ce coût supplémentaire doit cependant être évalué en regard du coût des sondages, dont le nombre n'est pas toujours valorisé dans les études menées avec un protocole classique (entre 1 et quelques échantillons analysés par sondage, extraction au laboratoire). Le coût d'un sondage carotté sous gaine de 10 m de profondeur est grossièrement équivalent à 40 analyses (1500 à 2000 €HT).

En conséquence, vis-à-vis du protocole classique en usage, **il est suggéré de privilégier davantage le nombre d'analyses vis-à-vis du nombre de sondages dans les sols**, l'objectif étant d'obtenir une information fiable et pertinente sur la distribution verticale de la pollution, tout particulièrement aux interfaces entre niveaux lithologiques de perméabilité sensiblement différente.

Il est rappelé qu'un nombre minimal ou optimal de sondages ne peut être défini. Il est fonction de la géométrie de la zone source, du contexte hydrogéologique et de la qualité des informations disponibles pour l'étude documentaire.

### Audit du laboratoire

Afin de renforcer la qualité des prestations réalisées par le laboratoire, il est recommandé, dans le cadre d'un **partenariat client-fournisseur**, la mise en place d'un audit du laboratoire pour vérifier l'ensemble des paramètres intégrés dans la démarche. L'audit (annuel ou semestriel en cas de problèmes évidents) est préparé par le donneur d'ordre et le laboratoire qui verront ensemble les points qu'il convient d'améliorer (ou de supprimer). Ces points pourraient comprendre les résultats des blancs (colonne, fibre ou boucle d'injection), les standards de calage, les SIA, les chromatogrammes et les cartes de contrôle machine (CQI) de tous les échantillons pour une analyse critique des résultats.

### Application du protocole pour des granulométries de type graviers, galets, blocs, et des matériaux indurés

Selon le type de granulométrie et de géologie, il conviendra d'adapter le volume de sol prélevé et le pas d'échantillonnage : pour des terrains de type graviers, galets, blocs et matériaux indurés, une **masse de 50 g de sol dans 50 mL de méthanol pourra être adoptée** (les prises d'essai supérieures à 50 g seront évitées pour faciliter la manipulation sur site). Cette recommandation impose une bonne coordination entre le donneur d'ordre et le laboratoire pour la fourniture du flaconnage adéquat (flacon de 100 mL, avec 50 mL de méthanol).

Enfin, de façon générale, il est rappelé que certains points techniques du protocole peuvent s'avérer spécifiques à certaines conditions (utilisation délicate des sondages carottés sous gaine dans des aquifères contenant une forte proportion de graviers et galets, ...).

### 4.3 Estimation des saturations à partir des concentrations dans les sols

L'analyse d'un échantillon de sol permet de déterminer la concentration totale du(des) composé(s) présent(s) sous ses différentes formes physiques potentielles : phase organique, phase eau, phase gaz, phase adsorbée. Le résultat analytique fourni par le laboratoire ne correspond donc pas à la concentration en polluant présent uniquement sous forme de phase organique.

La conversion des concentrations dans les sols en saturations en phase organique peut se faire selon trois méthodes décrites ci-après correspondant à des hypothèses simplificatrices différentes. Mentionnons cependant que ces trois approches sont fondées sur un **modèle équilibre local**.

#### 4.3.1 Approche complète (prise en compte du polluant sous toutes ses phases)

Cette approche consiste à calculer à l'aide de relations d'équilibre thermodynamique la répartition du polluant dans les différentes phases du milieu poreux.

Dans cet objectif, Mariner et al. [19] ont développé un système d'équations permettant de décrire le partage du polluant entre les 4 phases potentiellement présentes :

- ◆ la phase solide (et les composés adsorbés sur la matrice solide),
- ◆ la phase aqueuse (et les composés dissous),
- ◆ la phase gaz (et les composés sous forme de vapeurs),
- ◆ la phase organique, mono- ou multi-composés.

L'estimation de la saturation en phase organique et de sa composition ainsi que la concentration de chaque composé dans chaque phase nécessite quelques hypothèses et la mise en œuvre d'un système de résolution itératif. Les auteurs ont développé le **logiciel NAPLANAL**<sup>12</sup> pour la résolution de ce type de système. Les données d'entrée sont les suivantes :

- ◆ le nombre de composés identifiés dans les sols et leur concentration totale mesurée dans l'échantillon,
- ◆ les caractéristiques du milieu poreux : porosité (et fraction d'eau pour un échantillon dans la zone non saturée) et fraction de carbone organique,
- ◆ les propriétés physico-chimiques des composés identifiés dans les sols (solubilité, constante de Henry, coefficient de partage eau/carbone organique).

Un exemple d'application, présenté Tableau 12, montre des saturations en phase organique comprises entre 0,01 et 8 %. Une saturation nulle indique l'absence de phase organique. Du fait de l'hypothèse équilibre local, les saturations calculées sont des valeurs par défaut.

<sup>12</sup> Logiciel disponible gratuitement sur le site [http://www.intera.com/technology\\_naplanal.php](http://www.intera.com/technology_naplanal.php)

N° échantillon	Concentrations dans les sols (mg/kg poids brut)			Caractéristiques du terrain		Saturation en phase organique (%)
	PCE	TCE	cis-DCE	Porosité totale (%)	lithologie	
A	43,03	0,00	0,00	5	Limons argileux	0,00
B	1549,45	66,53	0,00	5	Limons argileux	4,59
C	0,00	10,30	0,00	15	Limons sableux	0,00
D	567,12	437,30	138,52	7	Limons	2,07
E	193,97	87,51	69,25	7	Limons	0,31
F	333,08	138,70	74,75	7	Limons	0,76
G	104,24	70,61	64,22	7	Limons	0,05
H	203,96	143,38	75,37	7	Limons	0,44
I	218,38	149,50	55,83	7	Limons	0,48
J	118,88	29,06	46,28	7	Limons	0,01
K	69,87	5,50	0,00	7	Limons	0,00
L	46,21	107,98	0,00	5	Limons argileux	0,00
M	1690,34	997,41	0,00	5	Limons argileux	8,07

**TABLEAU 12 - EXEMPLES DE SATURATIONS EN PHASE ORGANIQUE DÉTERMINÉES À L'AIDE DU LOGICIEL NAPLANAL (SOURCE : SITE B DE MACAOH)**

Les valeurs de saturation obtenues sont ensuite comparées aux valeurs de saturation résiduelle typiques des lithologies du site pour attester de la présence éventuelle d'une phase organique mobile (saturation > saturation résiduelle, cf. Tableau 2).

#### 4.3.2 Approche simplifiée pour les fortes concentrations

Cette approche consiste à négliger les masses de polluant présents dans les phases adsorbée, aqueuse et gazeuse vis-à-vis de la masse de phase organique. Cette hypothèse simplificatrice peut être faite dans le cas d'une zone source présentant de fortes saturations en phase organique (> 1% en ordre de grandeur).

##### 4.3.2.1 Cas mono-composé

Dans le cas mono-composé, il est possible d'écrire la relation suivante :

$$S_o = \frac{\rho_t \cdot C_t}{\rho_o \cdot \phi} \quad (5)$$

$S_o$  saturation de la phase organique mono-composé [-]

$\rho_t$  masse volumique de l'échantillon total [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_o$  masse volumique de la phase organique [g/cm<sup>3</sup>]

$C_t$  concentration totale mesurée exprimée par unité de poids brut de sol (poids avant séchage) [kg/kg PB]

$\phi$  porosité totale [-]

La masse volumique de l'échantillon total peut être mesurée au laboratoire de façon similaire à la mesure de la masse volumique apparente du sol (références normatives NF ISO 11272, NF P94-053, NF X31-501, NF X31-502, NF X31-503, XP CEN ISO/TS 17892-2) en appliquant ces méthodes à l'échantillon frais (non séché) et non remanié, c'est-à-dire l'échantillon de sol sous gaine à réception du laboratoire (en s'assurant de l'absence de déstructuration du milieu poreux et des pertes des fluides en présence).

Elle peut également être calculée avec la formule suivante :

$$\rho_t = \phi \cdot S_w \cdot \rho_w + \phi \cdot S_g \cdot \rho_g + \phi \cdot S_o \cdot \rho_o + (1 - \phi) \cdot \rho_{ss} \quad (6)$$

$\rho_t$	masse volumique de l'échantillon total [g/cm <sup>3</sup> ]
$S_w$	saturation en eau [-]
$S_g$	saturation en gaz [-]
$S_o$	saturation de la phase organique monocomposé[-]
$\phi$	porosité totale [-] ( $\phi = \varepsilon_w + \varepsilon_g + \varepsilon_o = 1 - \varepsilon_s$ , où $\varepsilon_w (= \phi \cdot S_w)$ , $\varepsilon_g (= \phi \cdot S_g)$ , $\varepsilon_o (= \phi \cdot S_o)$ et $\varepsilon_s$ sont respectivement les fractions volumiques en eau, gaz, phase organique et matrice solide dans le matériau aquifère)
$\rho_w$	masse volumique de l'eau [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_g$	masse volumique de l'air du sol [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{ss}$	masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_o$	masse volumique de la phase organique [g/cm <sup>3</sup> ]

L'estimation analytique de  $\rho_t$  est délicate, la saturation en phase organique étant présente à la fois dans les équations et , ce qui nécessiterait une résolution conjointe de ces deux équations par étapes récurrentes.

En négligeant la contribution des masses de la phase gazeuse et de la phase organique, il est possible d'estimer  $\rho_t$  par la formule suivante :

$$\rho_t \approx \phi \cdot S_w \cdot \rho_w + (1 - \phi) \cdot \rho_{ss} \quad (7)$$

$\rho_t$	masse volumique de l'échantillon total [g/cm <sup>3</sup> ]
$S_w$	saturation en eau [-]
$S_g$	saturation en gaz [-]
$\phi$	porosité totale [-] ( $\phi = \varepsilon_w + \varepsilon_g + \varepsilon_o = 1 - \varepsilon_s$ , où $\varepsilon_w (= \phi \cdot S_w)$ , $\varepsilon_g (= \phi \cdot S_g)$ , $\varepsilon_o (= \phi \cdot S_o)$ et $\varepsilon_s$ sont respectivement les fractions volumiques en eau, gaz, phase organique et matrice solide dans le matériau aquifère)
$\rho_w$	masse volumique de l'eau [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{ss}$	masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [g/cm <sup>3</sup> ]

En effet, dans l'équation , tous les termes peuvent être mesurés au laboratoire :

- la masse volumique des particules solides peut être mesurée par les méthodes NF ISO 11508, NF P94-054 et XP CEN ISO/TS 17892-3,
- la porosité totale peut-être déterminée par interprétation des mesures de la masse volumique apparente des terrains et de la masse volumique des particules solides ( $\rho_b = \rho_{ss}(1 - \phi)$ , où  $\rho_b$  est la masse volumique apparente des terrains secs). Eventuellement par interprétation d'analyses granulométriques (NF P94-040, NF P-94-057, NF P-94-056, NF X31-107, XP CEN ISO/TS 17892-4),
- la saturation en eau peut être déterminée à partir de la mesure de la porosité et de la teneur en eau ou en matières sèches (NF ISO 11461, NF ISO 11465, NF ISO 16586, NF P94-050).

### Exemple d'application (TCE)

En considérant  $C_t = 4000$  mg/kg PB,  $\rho_t = 1,8$  g/cm<sup>3</sup>,  $\phi = 0,4$  et  $\rho_{TCE} = 1,46$  g/cm<sup>3</sup>, la saturation en phase organique constituée de TCE calculée à partir de l'équation est  **$S_o = 1,23$  %**.

Cette saturation peut être comparée à l'approche complète précédente :

- ◆ dans la zone non saturée : en considérant une fraction de carbone organique  $f_{oc} = 0,18$  %, une fraction volumique en eau de 0,08 (c'est-à-dire une saturation en eau de 20%), un coefficient de partage carbone organique/eau  $K_{oc} = 110$  cm<sup>3</sup>/g ( $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} = 0,2$  cm<sup>3</sup>/g) et une constante de Henry  $H = 11,6$  atm.L/mol, le calcul avec le logiciel NAPLANAL fournit une saturation en phase organique  **$S_o = 1,05$  %**, valeur proche de celle calculée avec l'équation. NAPLANAL indique également que  $\rho_t = 1,68$  g/cm<sup>3</sup> et que le TCE sous forme de phase organique constitue plus de 91 % de la masse totale ;
- ◆ dans la zone saturée : en considérant les données précédentes et une saturation en gaz  $S_g = 0$ , la saturation calculée avec NAPLANAL est  **$S_o = 1,23$  %** et la masse volumique totale de l'échantillon est de  $\rho_t = 1,99$  g/cm<sup>3</sup>.

La mesure de la teneur en carbone organique,  $f_{oc}$ , peut être réalisée au laboratoire selon les normes NF ISO 10694, XP P94-047 ou NF P94-055.

### 4.3.2.2 Cas multi-composés

L'équation peut être généralisée pour le cas multi-composés (approximations)

$$S_o \approx \frac{\rho_t}{\phi} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_t^i}{\rho_i} \right) \quad \text{et} \quad x_{o,i} \approx \frac{C_t^i}{MW_i} / \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_t^i}{MW_i} \right) \quad (8)$$

$S_o$	saturation de la phase organique multi-composés [-]
$\rho_t$	masse volumique de l'échantillon total [g/cm <sup>3</sup> ], mesurée au laboratoire ou estimée à l'aide des équations ou
$C_t^i$	concentration totale mesurée exprimée par unité de poids brut de sol [kg/kg PB]
$\rho_i$	masse volumique de chaque composé [g/cm <sup>3</sup> ]
$\phi$	porosité totale [-]
$x_{o,i}$	fraction molaire de chaque composé dans la phase organique [-]
$MW_i$	masse molaire de chaque composé [g/mol]
$n$	nombre de constituants de la phase organique

### Exemple d'application (PCE et TCE)

En considérant  $C^{PCE}_t = C^{TCE}_t = 2000$  mg/kg PB,  $\rho_t = 1,8$  g/cm<sup>3</sup>,  $\phi = 0,4$ ,  $\rho_{PCE} = 1,61$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{TCE} = 1,46$  g/cm<sup>3</sup>,  $MW_{PCE} = 165,9$  g/mol,  $MW_{TCE} = 131,4$  g/mol, la saturation en phase organique calculée à partir de l'équation est  **$S_o = 1,18$  % avec une composition molaire de 44/56% en PCE/TCE**.

Cette saturation peut être comparée à l'approche complète précédente :

- ◆ dans la zone non saturée : en considérant une fraction de carbone organique  $f_{oc} = 0,18$  %, une fraction volumique en eau de 0,08 (c'est-à-dire une saturation en eau de 20%), des coefficients de partage carbone organique/eau  $K^{PCE}_{oc} = 245$  cm<sup>3</sup>/g et  $K^{TCE}_{oc} = 110$  cm<sup>3</sup>/g ( $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$ ), et des constantes de Henry  $H_{PCE} = 26,9$  atm.L/mol et  $H_{TCE} = 11,6$  atm.L/mol, le calcul à l'aide du logiciel NAPLANAL donne une saturation  **$S_o = 1,03$  % avec une composition molaire de 46/54% en PCE/TCE**, valeurs proches de celles calculées avec l'équation précédente. NAPLANAL indique également que  $\rho_t = 1,68$  g/cm<sup>3</sup> et que la phase organique constitue plus de 94 % de la masse totale en polluants ;
- ◆ dans la zone saturée : en considérant les données précédentes et une saturation en gaz  $S_g = 0$ , la saturation calculée avec NAPLANAL est  **$S_o = 1,22$  % avec une composition molaire de 46/53% en PCE/TCE** et une masse volumique totale de l'échantillon de  $\rho_t = 1,99$  g/cm<sup>3</sup>.

Comme précédemment, les valeurs de saturation obtenues sont ensuite comparées aux valeurs de saturation résiduelle typiques des lithologies du site.

### 4.3.3 Approche simplifiée pour les faibles concentrations

Pour les faibles concentrations en polluants dans les sols, les équations (9) et (10) ne sont plus valides, et il n'est pas possible d'écrire des relations simples pour estimer la saturation. Il faut donc recourir à l'approche complète (§ 4.3.1).

Néanmoins, de nombreux auteurs [10, 23, 29] ont proposé des relations simples permettant **d'identifier la présence d'une phase organique** à partir de la concentration totale en composés organo-chlorés aliphatiques dans les sols. La méthode est fondée sur une approche équilibre local pour les transferts entre les phases eau, gaz et sol (hypothèse pénalisante).

#### 4.3.3.1 Cas mono-composé

A partir de l'équation proposée par Feenstra et al. [10], prenant en compte les phases eau, gaz et adsorbée, l'approximation suivante est retenue :

$$C_w \approx \frac{C_t \cdot \rho_t}{(1 - \phi) \cdot K_d \cdot \rho_{ss} + \phi \cdot S_w + H \cdot \phi \cdot S_g} \quad (9)$$

$C_w$  concentration du polluant dans l'eau [mg/L]

$C_t$  concentration totale mesurée [mg/kg PB]

$\rho_t$  masse volumique de l'échantillon total [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], mesurée au laboratoire ou estimée à l'aide de l'équation

$K_d$  coefficient de partition eau / sol [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]

$\rho_{ss}$  masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\phi$  porosité totale [-]

$S_w$  saturation en eau [-]

$H$  constante adimensionnelle de Henry [-]

$S_g$  saturation en gaz [-] ( $S_g \# 1 - S_w$ , lorsque la saturation en phase organique est négligeable)

La concentration dans l'eau ainsi calculée est ensuite comparée à la solubilité du composé. Si la concentration dans l'eau est supérieure à la solubilité, la présence d'une phase organique est avérée.

#### Exemple d'application (TCE)

En considérant  $C_t = 500$  mg/kg PB,  $K_d = 0,2$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $H = 0,42$  (-), une porosité de 40% (avec  $S_w = 0,20$  et  $S_g = 0,80$ ),  $\rho_t = 1,8$   $\text{g}/\text{cm}^3$  et une valeur classique pour  $\rho_{ss} \# 2,65$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , la concentration dans l'eau calculée à partir de l'équation (9) est  $C_w = 1690$  mg/L. La solubilité du TCE étant de 1100 mg/L, ce résultat met en évidence la présence d'une phase organique. La saturation en huile calculée dans ce cas à l'aide du logiciel NAPLANAL est de l'ordre de 0,04% (la concentration dans l'eau étant donc égale à la solubilité).

A contrario, en considérant une concentration de 100 mg/kg PB, la concentration dans l'eau est  $C_w = 340$  mg/L, valeur sensiblement inférieure à la solubilité du TCE, ce qui traduit l'absence de phase organique. Le logiciel NAPLANAL confirme dans ce cas l'absence de phase organique et calcule une concentration dans l'eau de l'ordre de 300 mg/L.

L'équation précédente, exprimée à partir de la concentration dans l'eau considérée comme étant égale à la solubilité, permet de calculer la concentration maximale dans les sols à partir de laquelle le composé est théoriquement présent sous forme de phase organique :

$$C_t^{\max} \approx \left[ (1 - \phi) \cdot K_d \cdot \rho_{ss} + \phi \cdot S_w + H \cdot \phi \cdot S_g \right] \cdot \frac{C_S}{\rho_t} \quad (10)$$

$C_t^{\max}$  concentration totale maximale mesurée par l'analyse à partir de laquelle le composé est présent sous forme de phase organique [mg/kg PB]

$K_d$  coefficient de partition eau / sol [cm<sup>3</sup>/g]

$\rho_{ss}$  masse volumique des particules solides sèches (hors porosité) [g/cm<sup>3</sup>]

$\phi$  porosité totale [-]

$S_w$  saturation en eau [-]

$H$  constante adimensionnelle de Henry [-]

$S_g$  saturation en gaz [-] ( $S_g \# 1 - S_w$ , lorsque la saturation en phase organique est négligeable)

$C_S$  solubilité du polluant dans l'eau [mg/L]

$\rho_t$  masse volumique de l'échantillon total [g/cm<sup>3</sup>], mesurée au laboratoire ou estimée à l'aide de l'équation

En reprenant les hypothèses de l'exemple d'application précédent, la concentration seuil est de 325 mg/kg PB de TCE. La concentration à partir de laquelle le logiciel NAPLANAL considère qu'une phase organique est présente est comprise entre 360 et 365 mg/kg PB (estimation par essais récurrents).

Insistons sur le fait que cette approche est conservatrice, car elle postule une situation équilibre local. En pratique, **nous recommandons d'utiliser cette relation pour attester de la présence d'une phase organique, mais non pour valider l'hypothèse d'une absence de phase organique.** En effet, avec une concentration en TCE dans les sols de 100 mg/kg et une situation non équilibre local, il peut être possible de prévoir la présence de TCE sous forme de phase organique.

#### 4.3.3.2 Cas multi-composés

Dans le cas d'une phase organique multi-composés, il suffit de remplacer la solubilité de chaque composé dans l'équation (10) par sa concentration d'équilibre à l'aide de la loi de Raoult (cf. § 2.4.4).

De même, la comparaison de la concentration dans l'eau calculée à l'aide de l'équation (9) sera comparée à la concentration d'équilibre du composé.



## 4.4 Interpolation spatiale des saturations en vue d'estimer les volumes de la phase organique et de la zone source

A partir des saturations en phase organique déterminées par l'une des méthodes décrites précédemment, il est formellement possible de délimiter d'une part la géométrie de la zone source et d'en estimer le volume, et de déterminer d'autre part le volume de la phase organique. En pratique, cette étape est généralement entachée de fortes incertitudes induites par les hétérogénéités des saturations et le petit nombre d'échantillons analysés.

Pour illustrer la démarche, nous présentons son application à des données réelles d'un site industriel (site B du programme MACAOH). La zone étudiée comprend 8 sondages avec un examen systématique de l'aquifère jusque dans les premiers décimètres du substratum. Au total, il s'agit d'une zone d'aquifère de 14 000 m<sup>3</sup> (34 m de long, 29 m de large et 14 m de profondeur). De la phase organique mobile a été identifiée au fond de deux piézomètres. Leur analyse a montré que les deux composés principaux sont le PCE (67 %) et le TCE (33 %, en fraction molaire).

Les calculs de saturation en phase organique effectués à partir de 300 échantillons de sols prennent en compte les concentrations en PCE et en TCE, mais également en cis-DCE, en raison d'un mécanisme actif de biodégradation au sein même de la zone source. Le Tableau 12 présente quelques résultats de saturation issus des calculs effectués avec le logiciel NAPLANAL. Ils indiquent la présence d'une phase organique (saturation  $S_o = 0,03$  %) dès une concentration relativement faible en chloroéthènes (PCE + TCE + Cis-DCE # 240 mg/kg de MS soit 180 mg/kg PB). La saturation maximale calculée est de 31 %, elle est située en fond d'aquifère au droit de l'un des sondages sur lequel de la phase organique mobile a été identifiée.

### 4.4.1 Visualisation du champ 3D de saturations

Localiser visuellement une zone source nécessite a minima un report graphique des données de saturation. La Figure 19 visualise la localisation des 300 échantillons de sols analysés sur le site B ainsi que les résultats exprimés en saturations, laquelle montre en particulier la présence de fortes saturations à la base de l'aquifère (pour les besoins de la visualisation seule la gamme de saturations représentée est celle entre 0 et 8 %, les points rouges correspondent aux valeurs supérieures à 8%).

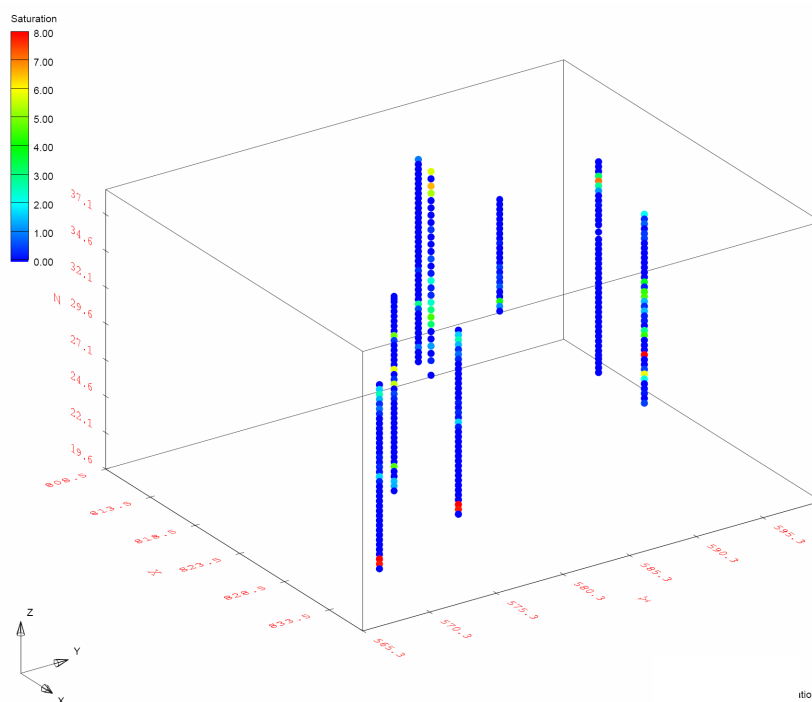


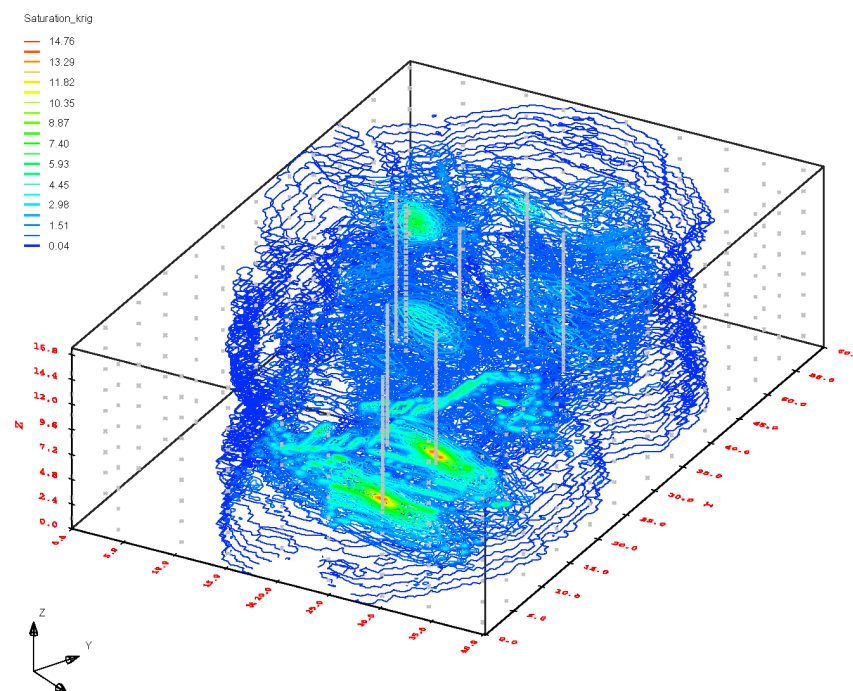
FIGURE 19 - CHAMP 3D DES SATURATIONS EN PHASE ORGANIQUE DANS LA ZONE SOURCE (SITE B MACAOH)

Une approche plus détaillée (de toute façon nécessaire pour estimer le volume de phase organique) nécessite la **mise en œuvre d'outils d'interpolation**, basés généralement sur des techniques géostatistiques. Ces techniques comprennent trois étapes successives :

- ◆ des analyses statistiques univariées et multivariées (recherche de corrélations entre polluants et entre les différents types d'informations disponibles : lithologie, teneur en eau, ...),
- ◆ la variographie sur les données et la réalisation de modèles de corrélation spatiale,
- ◆ la modélisation 2D ou 3D permettant de tracer des cartes d'iso-saturation et de quantifier les incertitudes associées (cartes de probabilité).

Dans le cas du site B, l'application de techniques géostatistiques a été réalisée à l'aide du logiciel d'interpolation **GMS**<sup>13</sup>. Un champ 3D des porosités et des saturations en phase organique a été généré sur un domaine d'aquifère de dimensions 60 m x 40 m x 17 m soit environ 42 000 m<sup>3</sup> (il s'agit du maillage du modèle, lequel inclut le domaine caractérisé qui est de 14 000 m<sup>3</sup>). Un schéma d'interpolation de type krigeage a été appliqué avec un maillage régulier (taille des mailles 0,22 m<sup>3</sup>) et une valeur nulle de saturation aux limites du domaine. Mentionnons que les résultats dépendent des paramètres du schéma d'interpolation, de la distribution des points de mesure ainsi que de l'étendue de la zone étudiée.

Les résultats graphiques, présentés sous forme d'iso-saturation, sont illustrés Figure 20. Les volumes d'aquifère dont la saturation dépasse respectivement 1, 2, 4 et 6 % sont illustrés Figure 21.



**FIGURE 20 - COURBES D'ISO-SATURATION EN PHASE ORGANIQUE DANS LA ZONE SOURCE À L'AIDE DU LOGICIEL DE VISUALISATION GMS (SITE B MACAOH)**

<sup>13</sup> Le logiciel « Groundwater Modeling System » a été développé en 2003 par l'Université de Brigham Young. Ce logiciel est construit en modules permettant la mise en forme de champs 2D et 3D de données pour l'interpolation (mailles rectangulaires ou triangulaires) et la visualisation de coupes géologiques au droit de sondages pour recréer des blocs solides avec les propriétés hydrodynamiques et pétrophysiques associées.

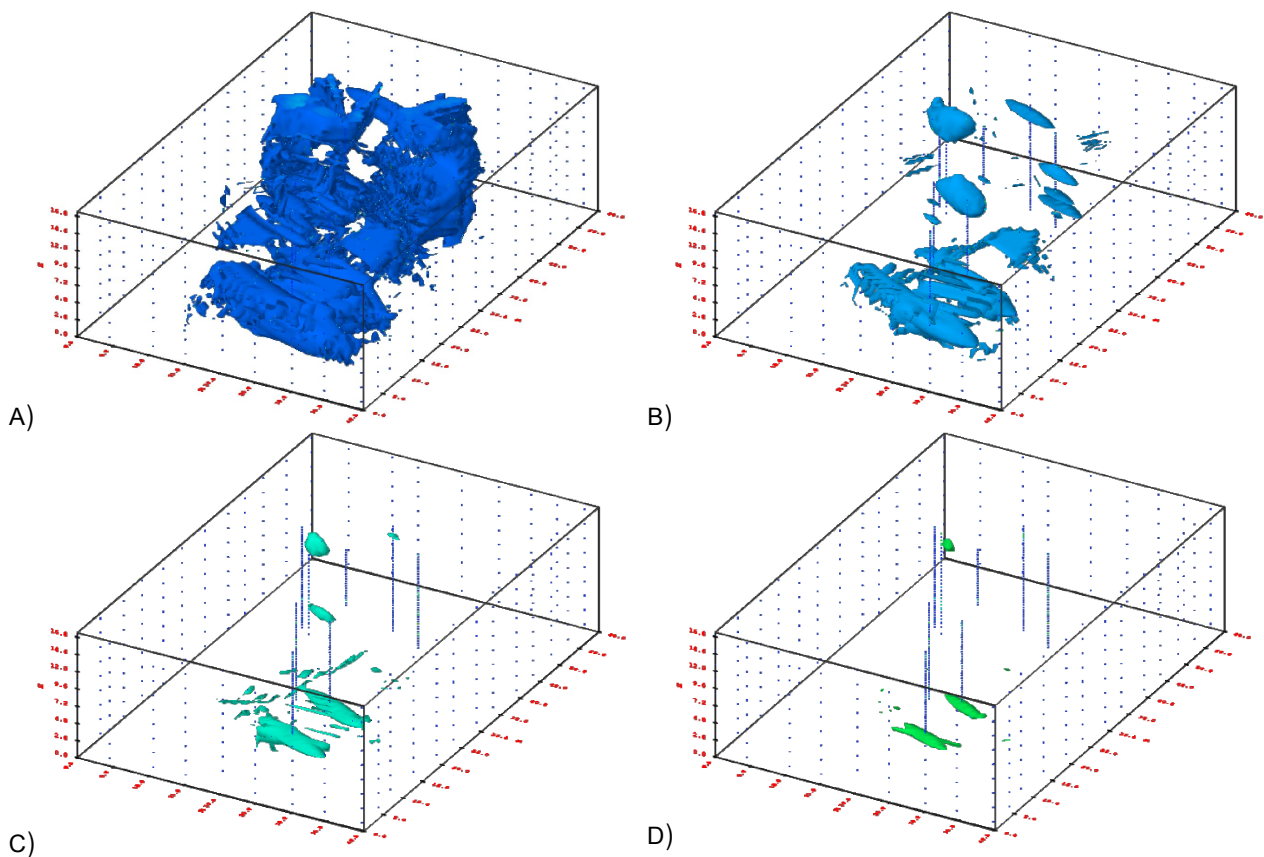


FIGURE 21 - ZONES D'AQUIFÈRE OÙ LES SATURATIONS EN PHASE ORGANIQUE SONT SUPÉRIEURES À 1 % (A), 2 % (B), 4 % (C) ET 6 % (D) [SITE B MACAOH]

#### 4.4.2 Estimation du volume de phase organique

A partir du champ de saturations, le logiciel NAPLANAL calcule le volume de phase organique dans chacune des mailles de  $0,22 \text{ m}^3$  par la relation suivante :

$$V_o^k = S_o^k \cdot \phi^k \cdot V^k \quad \text{et} \quad V_o = \sum_k V_o^k \quad (9)$$

$V_o^k$	volume de phase organique dans la maille $k$ [ $\text{m}^3$ ],
$S_o^k$	saturation dans la maille $k$ [-]
$\phi^k$	porosité totale de la maille $k$ [-]
$V^k$	volume de la maille $k$ [ $\text{m}^3$ ]
$V_o$	Volume de phase organique dans la zone source [ $\text{m}^3$ ]

La sommation des volumes élémentaires indique un volume total de phase organique de  $10 \text{ m}^3$  environ. Ce volume est cohérent avec l'étude historique du site.

Ce résultat est une estimation sur laquelle pèsent un certain nombre d'incertitudes :

- ◆ le calcul des valeurs de saturation par NAPLANAL, logiciel fondé sur un modèle équilibre local, induit une sous-estimation probable des saturations,
- ◆ une sous-estimation probable des valeurs de porosités totales mesurées au laboratoire, qui induit une probable surestimation des saturations,
- ◆ le schéma d'interpolation génère une erreur d'estimation.

### 4.4.3 Estimation du volume de la zone source

Sur la base des contours d'iso-saturation 2D (plan XY représentant la surface du terrain), les superficies des sols et les volumes associés représentatifs de la zone source peuvent être évalués (en postulant que la pollution est uniforme sur toute l'épaisseur de l'aquifère, soit 14 m), avec différentes hypothèses sur les seuils de saturation (0,03, 1, 2 et 4%) :

- ◆ pour une saturation en phase organique  $S_o$  supérieure à 0,03 % (concentrations comprises entre 100 et 300 mg/kg MS selon les horizons) la superficie correspondante est d'environ 1 700 m<sup>2</sup>, soit un volume d'aquifère de 23 800 m<sup>3</sup> ;
- ◆ pour  $S_o > 1\%$  (concentration comprise entre 700 et 1000 mg/kg MS selon les horizons), la superficie correspondante est d'environ 880 m<sup>2</sup>, soit un volume d'aquifère d'environ 12 300 m<sup>3</sup> ;
- ◆ pour  $S_o > 2\%$  (concentration comprise entre 1200 et 1800 mg/kg MS selon les horizons), la superficie correspondante est d'environ 330 m<sup>2</sup>, soit un volume d'aquifère d'environ 4 600 m<sup>3</sup> ;
- ◆ pour  $S_o > 4\%$  (concentration comprise entre 2000 et 2300 mg/kg MS selon les horizons), la superficie correspondante est d'environ 120 m<sup>2</sup>, soit un volume d'aquifère d'environ 1 700 m<sup>3</sup>.

Parmi l'ensemble des données traitées avec NAPLANAL, les plus faibles concentrations générant la présence d'une phase organique se traduisent par une saturation  $S_o$  de 0,03 %. Ainsi, cette valeur de saturation de 0,03 % est retenue ici pour tracer à partir de la Figure 19 le périmètre de la zone source, soit environ 23 800 m<sup>3</sup>. Remarquons cependant que cette très faible saturation génère théoriquement une faible concentration dans l'eau (situation fortement non équilibre local), d'où l'intérêt de considérer différentes valeurs de seuils de saturation. En considérant une situation à l'équilibre (typiquement 1 à quelques %), le volume de la zone source sera réduit d'un facteur 2 à 15.

Parallèlement, sur la base de la distribution des saturations dans le domaine d'interpolation 3D, les volumes représentatifs de la zone source peuvent être déterminés en comptant le nombre de mailles (de volume unitaire égal à 0,22 m<sup>3</sup>) dont la saturation est supérieure à un seuil donné (0,03, 1, 2 et 4%) :

- ◆ pour une saturation en phase organique  $S_o$  supérieure à 0,03 % le volume d'aquifère correspondant est d'environ 23 500 m<sup>3</sup> (volume délimité en Figure 20) ;
- ◆ pour  $S_o > 1\%$  le volume d'aquifère correspondant est d'environ 4 200 m<sup>3</sup> (volume délimité en Figure 21-A) ;
- ◆ pour  $S_o > 2\%$  le volume d'aquifère correspondant est d'environ 560 m<sup>3</sup> (volume délimité en Figure 21-B) ;
- ◆ pour  $S_o > 4\%$  le volume d'aquifère correspondant est d'environ 110 m<sup>3</sup> (volume délimité en Figure 21-C).

La comparaison des volumes de zone source déduits des approches 2D et 3D indique ici des écarts variant d'un facteur 1 à 15, l'écart est d'autant plus important que le seuil de saturation est élevé. Ces écarts sont induits par les hétérogénéités de distribution des saturations dans le milieu poreux.

## 5 MÉTHODE 2 : PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU

Cette méthode a **pour seul objectif l'estimation du volume de la zone source** à partir d'une cartographie des composés organo-chlorés dissous dans l'eau de nappe. A minima, l'identification de quelques concentrations révélatrices d'une phase organique peut représenter une information précieuse, tant la recherche des zones sources peut s'avérer délicate sur certains sites.

Sauf situation très particulière, la méthode **ne permet pas, par contre, d'estimer les saturations et donc le volume de phase organique**, une large gamme de saturations générant une même concentration dans l'eau.

La méthode repose sur le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau au droit et à proximité de la zone source. Les spécificités de cette méthode concernent :

- ♦ d'une part, les **outils de prélèvement d'eau** : pour une représentation 2D (plan XY) des concentrations dans la nappe, des prélèvements moyens à la pompe sont suffisants. Par contre, pour une représentation 3D, il est nécessaire de mettre en œuvre des **préleveurs à l'avancement d'eau interstitielle ou des échantillonneurs d'eau multi-niveaux** ;
- ♦ d'autre part, **l'interprétation des données de concentration dans l'eau**, qui nécessite une **discussion du ratio « concentration mesurée / concentration d'équilibre » significatif de la présence d'une phase organique**.

L'intérêt principal de cette méthode par rapport à la méthode basée sur les concentrations dans les sols est inhérent à la matrice eau : les concentrations dans l'eau sont représentatives d'un volume poreux plus important et forment généralement un panache de composés dissous spatialement plus cohérent que les concentrations dans les sols. De façon générale, il est ainsi plus facile de mettre en évidence de fortes concentrations dans l'eau révélatrices d'une phase organique que de localiser la phase organique à partir de concentrations dans les sols.

Hormis les limites intrinsèques à la méthode (pas d'estimation des saturations), les limitations concernent le volet métrologie (l'utilisation de nombreuses techniques d'échantillonnage multi-niveaux étant encore innovante) et les incertitudes liées à l'interprétation des concentrations mesurées.

### 5.1 Méthodes de prélèvement d'eau

Le nombre de données analytiques nécessaire est fonction de la géométrie de la zone source et de l'objectif de l'étude (profil 1D en Z, discrétisation 2D dans le plan XY ou 3D).

Pour une localisation en 3D (ou profil 1D en Z) de la zone source, l'utilisation de **préleveurs d'eau interstitielle (lors de sondages à l'avancement) ou d'échantillonneurs d'eau multi-niveaux (à installer dans des piézomètres)** sera nécessaire. Le **pas d'échantillonnage pourra être variable, mais il devra être pluri-décimétrique dans certaines zones**, en particulier à l'interface entre des niveaux lithologiques ayant un fort contraste de perméabilité. Ce pas d'échantillonnage limité est nécessaire pour mettre en évidence les forts contrastes verticaux éventuels de concentrations (plusieurs ordres de grandeurs sur deux échantillons distants de quelques dizaines de centimètres ont été observés, cf. par exemple Figure 35 en Annexe V).

De façon générale, les **piézomètres devront être impérativement crépinés jusqu'au droit des niveaux fortement pollués, souvent situés autour des interfaces à fort contraste de perméabilité** (c'est-à-dire crépinés sur quelques décimètres dans l'horizon peu perméable<sup>14</sup>).

<sup>14</sup> Il faudra cependant veiller à ne pas percer l'horizon peu perméable et risquer ainsi de provoquer une pollution de l'aquifère sous-jacent.

Deux familles de techniques sont disponibles pour estimer la distribution verticale des concentrations dans une nappe :

- ◆ **le prélèvement d'eau interstitielle du milieu poreux à l'aide d'échantillonneurs d'eau à l'avancement.** Cette technique consiste à prélever de l'eau interstitielle du milieu poreux lors de la descente d'un carottier dans le milieu souterrain ;
- ◆ **le prélèvement d'eau à l'aide d'un échantillonneur d'eau multi-niveaux placé dans un piézomètre, un trou nu de sondage ou un tubage provisoire.** Deux catégories sont à distinguer : les préleveurs actifs, avec un prélèvement d'eau dans une chambre de pompage limitée par des packers, et les préleveurs passifs utilisant le principe de la diffusion moléculaire.

Différents préleveurs correspondant à ces deux familles sont présentés sous forme de fiches en Annexes V et VI de ce guide. Les principales caractéristiques sont synthétisées Tableau 13.

Désignation	Catégorie	Spécificités pour la mise en place	Type	Disponibilité
Waterloo Ground Water Profiler	Préleveur d'eau interstitielle à l'avancement		Préleveur d'eau monté sur engin de forage	R&D
Préleveur IMFS/IFARE			Préleveur d'eau manuel	R&D
Geoprobe Groundwater Profiler			Préleveur d'eau monté sur engin de forage	Commercialisé
Waterloo Multilevel System	Echantillonneur d'eau multi-niveaux	piézomètre, trou nu de sondage ou tubage provisoire	échantillonneur actif avec un pompage d'eau multi-niveaux entre packers	Commercialisé
CMT Multilevel System			échantillonneur actif avec un pompage d'eau multi-niveaux entre packers	Commercialisé
Echantillonneur VEGAS		piézomètre		échantillonneur actif avec un pompage d'eau multi-niveaux entre packers
DMLS (Discrete layer Multi-Level Sampler)			échantillonneur passif basé sur la diffusion moléculaire, joints d'étanchéité entre les cellules de prélèvement	Commercialisé
PDB (Passive Diffusion Bags)			échantillonneur passif basé sur la diffusion moléculaire, absence de joints d'étanchéité entre les cellules de prélèvement	Commercialisé

**TABLEAU 13 – OUTILS DE MESURE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU**

Au vu de la littérature et du retour d'expérience du groupement MACAOH (Rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg »), **les préleveurs d'eau interstitielle à l'avancement sont recommandés en priorité, car ils sont les plus performants pour mettre en évidence de très fortes hétérogénéités de concentration** (l'échantillon d'eau étant représentatif d'un volume limité de milieu poreux).

Cette recommandation doit cependant tenir compte de trois contraintes :

- ◆ à notre connaissance, un seul préleveur de cette catégorie est disponible,
- ◆ cette méthode peut représenter un surcoût vis-à-vis de l'utilisation des préleveurs d'eau multi-niveaux (dans le cas où des piézomètres seraient déjà réalisés),
- ◆ le seul échantillonneur commercialisé a des limitations techniques : refus de pénétration dans des formations indurées ou présentant de gros galets, limitation en profondeur (ce dernier point étant lié à l'engin de forage).

Concernant les préleveurs d'eau multi-niveaux, de nombreux travaux de R&D sont en cours, y compris sur les outils commercialisés et un consensus ne semble pas encore se dégager dans la littérature. Le retour d'expérience du groupement MACAOH, qui concerne le préleveur VEGAS, le DMLS et le PDB, indique que le DMLS est le dispositif le plus à même de restituer des profils contrastés similaires à ceux du préleveur à

l'avancement de l'IMFS/IFARE. Au vu de ces travaux, le PDB n'est pas recommandé (profil de concentrations quasi-homogène pour tous les essais réalisés).

Mentionnons par ailleurs deux autres dispositifs cités dans la littérature : le préleveur à messenger et le prélèvement d'eau à la pompe dans des piézomètres en flûte de pan. Compte tenu des besoins de discrétisation (pluri-décimétrique), ces techniques ne sont pas recommandées pour notre problématique

## 5.2 Confrontation des concentrations mesurées vis-à-vis des concentrations d'équilibre

Cette deuxième étape de la méthode consiste à calculer les concentrations d'équilibre et à comparer ensuite les concentrations d'équilibre aux concentrations mesurées.

Le calcul des concentrations d'équilibre est décrit au § 2.4.4. Pour une phase organique multi-composés, il est nécessaire de connaître la fraction molaire de chaque composé dans la phase organique (cf. § 3.3). Lorsque la biodégradation est active dans la zone source, il est possible de la prendre en compte en calculant des concentrations totales par famille (par exemple, pour les chloroéthènes, la somme PCE + TCE + DCE + CV + éventuellement éthène et éthane exprimée en  $\mu\text{mol/L}$ ).

La confrontation des concentrations d'équilibre ( $C_{\text{équilibre}}$ ) aux concentrations mesurées ( $C_{\text{mesurée}}$ ) se fait en discutant le ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  :

- un ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  égal à 1 (voir supérieur à 1 en cas de micro-émulsion phase organique/eau<sup>15</sup>) atteste de la présence de la phase organique à proximité de l'échantillon d'eau prélevé ;
- par contre, un ratio inférieur à 1 n'indique pas nécessairement l'absence de phase organique, en raison des situations non équilibre local couramment observées sur des aquifères naturels, qui se traduisent par des concentrations dans l'eau sensiblement inférieures aux concentrations d'équilibre (cf. § 2.4). Le ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  révélateur de la présence d'une phase organique ne peut cependant pas être défini a priori : il est fonction de nombreux paramètres, en particulier les hétérogénéités du milieu et du polluant, l'échelle d'observation et les conditions d'échantillonnage. Les études sur cette problématique sont rares dans la littérature. Pankow et Cherry [23] comme Griffin et Watson [14] estiment que des concentrations dans l'eau supérieures à 1% de la concentration d'équilibre du composé sont révélatrices de la présence d'une phase organique.

### Application au site B du programme MACAOH

L'analyse de la phase organique mobile identifiée au fond de deux piézomètres indique que les deux composés principaux sont le PCE (67 %) et le TCE (33 %, en fraction molaire). Les concentrations mesurées étant toutes des concentrations moyennes issues de prélèvement d'eau à l'aide d'une pompe, les cartographies sont donc en 2D (plan XY).

Ont été pris en compte d'une part les composés présents dans la phase organique (PCE et TCE) et d'autre part les métabolites de dégradation (en particulier le cis-DCE et le CV) en raison de l'importance du mécanisme de biodégradation à l'intérieur même de la zone source. Ainsi, deux variantes ont été mises en œuvre :

- variante 1** : estimation de la concentration d'équilibre à partir de la solubilité et de la fraction molaire de chaque composé présent dans la phase organique, puis calcul du ratio entre la concentration mesurée et la concentration d'équilibre. Cette variante ne tient pas compte des métabolites. Les concentrations sont exprimées en concentration massique de chaque composé ;
- variante 2** : calcul de la concentration totale en composés pour une famille donnée avec l'ensemble de ses métabolites (par exemple, pour les chloroéthènes, PCE, TCE, cis-DCE, CV, éthène, éthane) exprimée en concentration molaire. La concentration molaire d'équilibre a été estimée à partir de la solubilité et de la fraction molaire de chaque composé présent dans la phase organique. Puis le ratio entre la concentration mesurée et la concentration d'équilibre a été calculé. Cette variante tient compte des métabolites de dégradation.

<sup>15</sup> Il s'agit d'une situation assez courante, générée par le pompage lors du prélèvement d'eau à proximité d'une phase organique.

Un ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  fixé a priori à 50% a été retenu au vu des profils de concentrations dans les sols (la majorité des échantillons comprennent de la phase organique) et des faibles vitesses de nappe. Ce ratio est discuté ci-après au vu des résultats des méthodes mises en œuvre.

**Variante 1 : comparaison  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  pour chaque composé présent dans la phase organique (PCE et TCE)**

Le Tableau 14 présente les concentrations mesurées en PCE et TCE ainsi que les ratios  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$ . Mentionnons que les concentrations sont moyennées sur 3 ou 4 campagnes de prélèvement. Les piézomètres sont répartis dans différentes zones définies au vu des analyses de sols (zone source, panache, ..). Il en ressort les éléments suivants :

- ◆ en considérant un ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  de 50%, la phase organique est mise en évidence sur 7 des 12 piézomètres de la zone « source » ainsi que sur 2 piézomètres de la zone « panache » ;
- ◆ à l'inverse, 5 piézomètres situés dans la zone « source » montrent des ratios inférieurs à 50%, en particulier Pz36 (3 et 1%) et Pz106 (13 et 4%) qui seraient donc formellement à exclure de la zone source ;
- ◆ les piézomètres Pz112 et Pz113 montrent des ratios supérieurs à 100%, ce qui est cohérent avec la présence d'une phase organique mobile identifiée dans ces deux piézomètres. Par contre, des ratios supérieurs à 100% sont également observés sur les piézomètres Pz103, Pz105 et Pz109, indiquant formellement la présence de phase organique mobile alors que celle-ci n'a pas été observée sur le terrain ;
- ◆ il est à noter que les ratios sont systématiquement (et nettement) supérieurs pour le PCE vis-à-vis du TCE, ce qui est probablement lié à une biodégradation plus efficace du TCE.



			PCE ( $C_{\text{équilibre}} = 100150 \mu\text{g/l}$ )		TCE ( $C_{\text{équilibre}} = 358350 \mu\text{g/l}$ )	
LOCALISATION	Piézomètre	Cote pompe*	Concentration moyenne	$C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$	Concentration moyenne	$C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$
AMONT	PZ-1	33,2	36	0%	51	0%
AMONT	PZ-100	31,8	202	0%	142	0%
LAT. NORD	PZ-26	32,8	21392	21%	5716	2%
LAT. SUD	PZ-102	30,4	234	0%	369	0%
SOURCE	PZ-36	31,8	3432	3%	4726	1%
SOURCE	PZ-105	30	138204	138%	48268	13%
SOURCE	PZ-109	29,9	123760	124%	101390	28%
SOURCE	PZ-103	29,5	115868	116%	259400	72%
SOURCE	PZ-104	28,3	63755	64%	138445	39%
SOURCE	PZ-106	28	13330	13%	16094	4%
SOURCE	PZ-112	27,2	119900	120%	214600	60%
SOURCE	PZ-110	27,2	32380	32%	22980	6%
SOURCE	PZ-113	26,5	125205	125%	255848	71%
SOURCE	PZ-111	26,3	96980	97%	263920	74%
SOURCE	PZ-107	25,8	44470	44%	14182	4%
SOURCE	PZ-108	25,7	30815	31%	36629	10%
PANACHE	PZ-28	33,8	222	0%	446	0%
PANACHE	PZ-34	31,8	191	0%	288	0%
PANACHE	PZ-116	26,6	14136	14%	44892	13%
PANACHE	PZ-118	25,7	39261	39%	37659	11%
PANACHE	PZ-117	25,5	85625	85%	119940	33%
PANACHE	PZ-115	25,6	77004	77%	191560	53%
AVAL	PZ-14	32,5	63	0%	94	0%
AVAL	PZ-101	30,3	325	0%	278	0%

\* cote de la crépine de pompe, placée aux 2/3 de la profondeur de l'ouvrage, pour les phases 2 et 3 en m NGF  
 Les ouvrages en vert foncé présentent de la phase organique mobile en fond de piézomètre.  
 Les concentrations qui sont supérieures à 50 % de la  $C_{\text{équilibre}}$  sont en gras.

**TABLEAU 14 - CONCENTRATIONS MESURÉES EN PCE ET TCE (EN  $\mu\text{g/L}$ ) ET RATIOS  $C_{\text{MESURÉE}} / C_{\text{ÉQUILIBRE}}$**

#### Variante 2 : comparaison $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$ pour la somme des composés présents dans l'eau

Une concentration TCE+PCE à l'équilibre de  $3\,331 \mu\text{mol/L}$  (soit  $458,5 \text{ mg/l}$ ) a été déduite de la composition de la phase organique.

Le Tableau 15 présente les concentrations de la somme des chloroéthènes (PCE jusqu'à l'éthane, exprimée en  $\mu\text{mol/L}$ ) mesurées pour les 4 campagnes de prélèvement, ainsi que les ratios  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$ . Il en ressort les éléments suivants, pour la campagne de phase 2 :

- en considérant un ratio  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  de 50% comme étant révélateur de la présence d'une phase organique (soit  $1666 \mu\text{g/L}$ ), 7 des 12 piézomètres de la zone « source » ainsi que 2 piézomètres de la zone « panache » indiquent la présence d'une phase organique. Il s'agit des mêmes piézomètres que ceux identifiés avec la variante 1 ;
- le piézomètre Pz112, situé à proximité immédiate de Pz36 mais avec une profondeur plus importante, montre des concentrations très proches de l'équilibre, alors que le ratio n'est que de 25% pour Pz36, probablement du fait d'une profondeur d'investigation moindre ;
- 4 piézomètres suffisamment profonds (Pz36 est écarté) situés dans la zone réputée être la zone source montrent des ratios inférieurs à 50%. Mais comme les ratios sont relativement élevés (17% sur Pz106, Pz108 et Pz110 et 24% sur Pz107), il est délicat de les écarter de la zone source ;
- 3 piézomètres (Pz103, Pz113, Pz111) montrent des ratios supérieurs à 100% (ce qui atteste formellement de la présence d'une phase organique mobile), alors que celle-ci n'a été observée sur le terrain que sur les piézomètres Pz112 et Pz113. Ce constat sensiblement différent de celui dressé avec

la variante 1 est lié à la prise en compte des métabolites, en particulier le cis-DCE qui présente des concentrations très élevées (50 à 100 mg/l) sur la plupart des piézomètres de la « zone source ».

			Etat zéro* - juil. 2002		Phase 1* - oct. 2002		Phase 2 - oct. 2003		Phase 3 - déc. 2004	
LOCALISATION	Piézomètre	Cote pompe**	C <sub>mesurée</sub> (µmol/l)	C <sub>mesurée</sub> / C <sub>équilibre</sub>	C <sub>mesurée</sub> (µmol/l)	C <sub>mesurée</sub> / C <sub>équilibre</sub>	C <sub>mesurée</sub> (µmol/l)	C <sub>mesurée</sub> / C <sub>équilibre</sub>	C <sub>mesurée</sub> (µmol/l)	C <sub>mesurée</sub> / C <sub>équilibre</sub>
AMONT	PZ-1	33.2					0.61	0.0%		
AMONT	PZ-100	31.8					0.19	0.0%	4.7	0.1%
LAT. NORD	PZ-26	32.8	56	1.7%			618	19%	39	1%
LAT. SUD	PZ-102	30.4			9.0	0.3%	0.22	0.0%		
SOURCE	PZ-36	31.8	746	22%			845	25%	518	16%
SOURCE	PZ-105	30			1 572	47%	2 429	73%		
SOURCE	PZ-109	29.9					2 372	71%		
SOURCE	PZ-103	29.5			2 542	76%	3 340	100%	2 613	78%
SOURCE	PZ-104	28.3			1 655	50%	2 621	79%	1 369	41%
SOURCE	PZ-106	28			350	11%	570	17%	371	11%
SOURCE	PZ-112	27.2					3 097	93%		
SOURCE	PZ-110	27.2					571	17%	332	10%
SOURCE	PZ-113	26.5					3 524	106%	2 609	78%
SOURCE	PZ-111	26.3					4 008	120%	2 654	80%
SOURCE	PZ-107	25.8					790	24%	430	13%
SOURCE	PZ-108	25.7					559	17%	582	17%
PANACHE	PZ-28	33.8	36	1.1%			24	0.7%	6.4	0.2%
PANACHE	PZ-34	31.8	67	2.0%			8.1	0.2%	3.5	0.1%
PANACHE	PZ-116	26.6					779	23%	727	22%
PANACHE	PZ-118	25.7					775	23%	277	8%
PANACHE	PZ-117	25.5					1 891	57%	1 001	30%
PANACHE	PZ-115	25.6					2 433	73%	1 503	45%
AVAL	PZ-14	32.5					2.6	0.1%		
AVAL	PZ-101	30.3	7.3	0.2%			14	0.4%	11	0.3%

\* lors de l'état zéro et de la phase 1, l'éthène et l'éthane n'ont pas été analysés

\*\* cote de la crépine de pompe, placée aux 2/3 de la profondeur de l'ouvrage, pour les phases 2 et 3 en m NGF

Les ouvrages en vert foncé présentent de la phase organique mobile en fond de piézomètre.

Les concentrations qui sont supérieures à 50 % de la C<sub>équilibre</sub> sont en gras.

Tableau 15 - Concentrations en chloroéthènes + éthène + éthane (MOL/l) pour les 4 campagnes de prélèvement et ratios C<sub>mesurée</sub> / C<sub>équilibre</sub>

### Confrontation des résultats des deux variantes

La comparaison des deux variantes montre des résultats similaires. La variante 1 semble cependant plus discriminante pour identifier la présence d'une phase organique mobile.

Par ailleurs, pour juger de la présence d'une phase organique au droit des piézomètres Pz115 et Pz117 situés dans le panache, la variante 1 semble plus discriminante que la variante 2 (ratio de 77 et 85% pour le PCE, interprétés comme révélateurs de la présence d'une phase organique).

En considérant les données documentaires (localisation des cuves, déversements accidentels, ...) et la localisation des piézomètres, nous considérons que le ratio de 50% est révélateur de la présence d'une phase organique. Ce ratio pourrait cependant être inférieur à 50%, peut-être 40%, voire 30 ou 20% compte tenu des concentrations mesurées dans les sols (méthode n°1).

En effet, au vu des analyses de sols, nous considérons que tous les sondages réalisés en phase 1 et 2 présentent de la phase organique à des saturations diverses (Pz103, Pz104, Pz105, Pz107, Pz108, Pz109, Pz110, Pz111, Pz112 et Pz113). Les sols, au droit des autres piézomètres, soit n'ont pas été analysés, soit présentent des concentrations trop faibles pour être révélatrices de la présence d'une phase organique.

### 5.3 Interpolation spatiale et cartographie des concentrations dans l'eau

A partir de ces résultats, des cartographies des concentrations ont été établies avec différentes valeurs de ratios  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$  (en particulier 20, 30, 40 et 50%) définissant le périmètre de la zone source, pour le PCE (Figure 22), plus discriminant que le TCE et pour la somme chloroéthènes+éthène+éthane (Figure 23). Le logiciel utilisé est GMS (interpolation par krigeage).

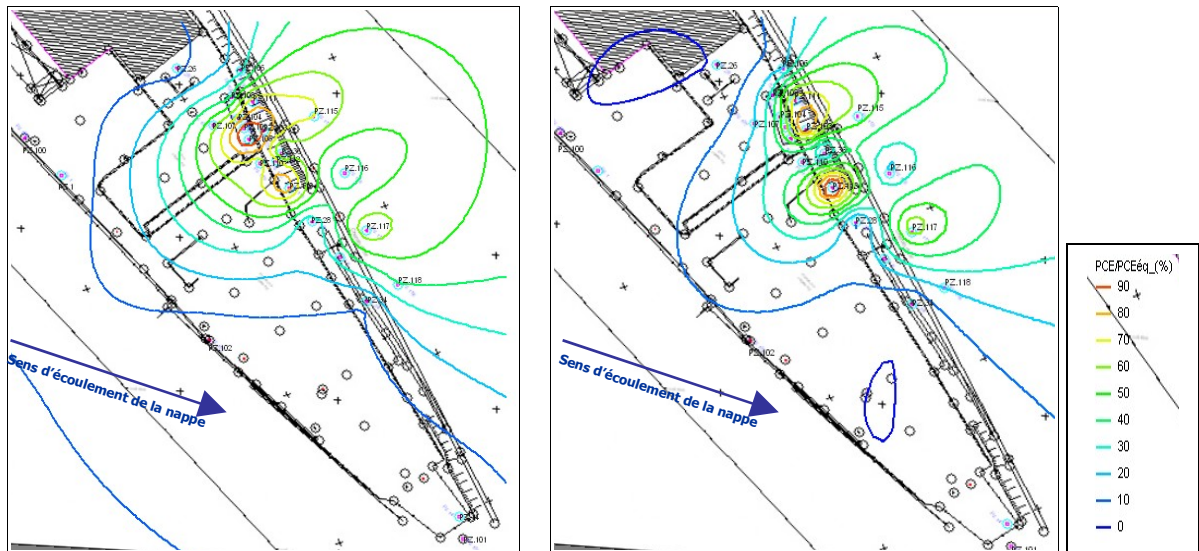


FIGURE 22 - RATIOS  $C_{\text{MESURÉE}} / C_{\text{ÉQUILIBRE}}$  EN PCE POUR LA PHASE 2 (GAUCHE) ET LA PHASE 3 (DROITE)

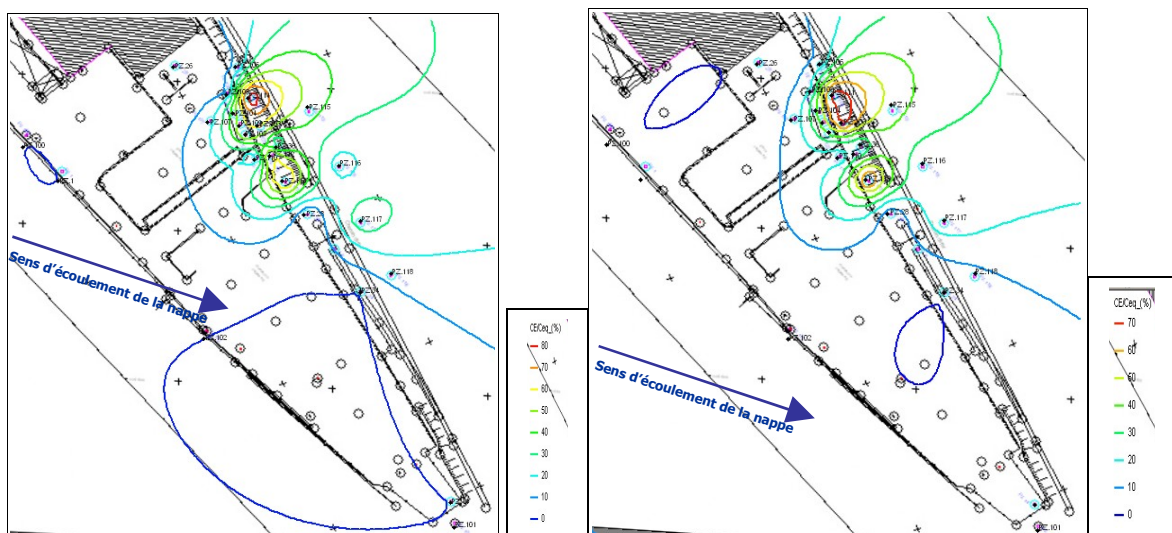


FIGURE 23 - RATIOS  $C_{\text{MESURÉE}} / C_{\text{ÉQUILIBRE}}$  EN CHLOROÉTHÈNES + ÉTHÈNE + ÉTHANE POUR LA PHASE 2 (GAUCHE) ET LA PHASE 3 (DROITE)

Les surfaces des zones sources déduites des cartographies sont présentées Tableau 16. Les valeurs déterminées sur la base des panaches en PCE sont plus difficilement exploitables (isocontours ouverts à partir de 30 ou 40%). En conséquence, les estimations de surface ont été déduites des panaches de chloroéthènes+éthène+éthane.

Les surfaces (chloroéthènes+éthène+éthane) sont comprises entre 350 et 450 m<sup>2</sup> selon la campagne de mesure pour l'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 50\%$  et entre 2 400 et 2 600 m<sup>2</sup> pour l'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 30\%$  (les contours d'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 20\%$  ne permettent pas d'estimer les superficies). L'absence de piézomètre en aval du site tend probablement à surestimer les surfaces, notamment celle associée à l'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 30\%$ .

En l'absence de profils verticaux des concentrations dans les eaux, les calculs de volume sont basés sur une hypothèse d'une pollution homogène sur l'ensemble de l'aquifère en considérant une épaisseur moyenne de 14 m. Le volume de la zone source ainsi estimé est compris entre 4 900 et 6 300 m<sup>3</sup> pour l'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 50\%$  et entre 33 600 à 36 400 m<sup>3</sup> pour l'iso-concentration  $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}} = 30\%$ .

Contour d'isoconcentration (% $C_{\text{mesurée}} / C_{\text{équilibre}}$ )	Sur la base des panaches de chloroéthènes+éthène+éthane		Sur la base des panaches de PCE	
	Superficie de zone source ( m <sup>2</sup> )	Volume de zone source ( m <sup>3</sup> )	Superficie de zone source ( m <sup>2</sup> )	Volume de zone source ( m <sup>3</sup> )
	Phase 2 - Phase 3	Phase 2 - Phase 3	Phase 2 - Phase 3	Phase 2 - Phase 3
20	10 000 – 9 700 *	140 000 – 140 000 *	n.d. *	n.d. *
30	2 600 – 2 400 **	36 400 – 33 600	n.d. – 12 000 *	n.d. – 170 000 *
40	910 – 780	13 000 – 11 000	16 000 * – 2 400	220 000 * – 34 000
50	450 - 350	6 300 – 4 900	4 100 ** – 900	58 000 ** - 13 000
60	190 - 160	2 700 – 2 300	1 100 - 400	15 000 – 5 200

\* fortes incertitudes, les contours d'isoconcentrations à 20 et 30% de la concentration d'équilibre présentées dans les cartographies étant très ouverts

**TABLEAU 16 - SUPERFICIES ET VOLUMES DE LA ZONE SOURCE ESTIMÉS À PARTIR DES CARTOGRAPHIES 2D DES PANACHES DE PCE ET DE CHLOROÉTHÈNES+ÉTHÈNE+ÉTHANE**

## 5.4 Comparaison des méthodes n°1 (sols) et n°2 (eau)

La comparaison des volumes de zone source estimés à partir des deux méthodes (concentrations dans les sols (§ 4.4.3) et concentrations dans les eaux) montre des valeurs minimales et maximales similaires en considérant des seuils bas de saturation compris entre 0,03 et 4% et des ratios  $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{équilibre}}$  compris entre 30 et 60% :

- ◆ entre 1 700 et 23 800 m<sup>3</sup> pour l'approche saturation en phase organique (méthode n°1)
- ◆ entre 2 300 et 36 400 m<sup>3</sup> pour l'approche concentration dans l'eau (méthode n°2).

Par ailleurs, il est possible de faire coïncider certains seuils de saturation en phase organique avec certains ratios de concentration dans l'eau. Ainsi :

- ◆ le volume délimité par le contour d'iso-saturations  $S_o=0,03\%$  (23 800 m<sup>3</sup>) est proche de la fourchette de valeurs déduites des contours d'iso-concentrations en chloroéthènes dans l'eau avec le ratio  $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{équilibre}}=30\%$  (33 600 à 36 400 m<sup>3</sup>) ;
- ◆ le volume délimité par le contour d'iso-saturations  $S_o=1\%$  (12 300 m<sup>3</sup>) est compris dans la fourchette de valeurs déduites des contours d'iso-concentrations en chloroéthènes dans l'eau avec le ratio  $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{équilibre}}=40\%$  (11 000 à 13 000 m<sup>3</sup>) ;
- ◆ le volume délimité par le contour d'iso-saturations  $S_o=2\%$  (4 600 m<sup>3</sup>) est proche de la fourchette de valeurs déduites des contours d'iso-concentrations en chloroéthènes dans l'eau avec le ratio  $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{équilibre}}=50\%$  (4 900 à 6 300 m<sup>3</sup>) ;
- ◆ le volume délimité par le contour d'iso-saturations  $S_o=4\%$  (1 700 m<sup>3</sup>) est proche de la fourchette de valeurs déduites des contours d'iso-concentrations en chloroéthènes dans l'eau avec le ratio  $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{équilibre}}=60\%$  (2 300 à 2 700 m<sup>3</sup>).

De cette confrontation, pour la zone source du site étudié, **le ratio  $C_{mesurée}/C_{équilibre}$  révélateur de la présence d'une phase organique retenu est de 30%**.

Mises à part les incertitudes liées à l'interpolation spatiale des données, chacune des deux méthodes comprend des incertitudes, et plus particulièrement :

- méthode n°1 (concentrations dans les sols) : la détermination des saturations à partir des concentrations a été estimée avec un modèle équilibre local, lequel sous-estime la saturation dans un certain nombre de situations. De même, les incertitudes sur la porosité totale ont un impact direct sur les valeurs de saturation ;
- méthode n°2 (concentrations dans l'eau) : les incertitudes tiennent d'une part à la qualité des données de terrain (difficulté d'acquisition des profils verticaux représentatifs dans les eaux) et d'autre part à l'interprétation des concentrations, en particulier en limite aval du panache (si l'atténuation des concentrations est faible, le ratio  $C_{mesurée} / C_{équilibre}$  sera peu modifié alors que le piézomètre est dans le panache, ce qui peut induire une forte surestimation du périmètre de la zone source).

Mentionnons enfin que les résultats des deux méthodes peuvent être complémentaires. Outre le périmètre de la zone source, la confrontation des deux méthodes a permis de préciser le seuil à partir duquel une concentration dans l'eau est représentative de la présence d'une phase organique.

## 6 BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Abriola L.M, Pinder G.F., 1985.** A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resour. Res.* 21(1):11-18.
- [2] **Ahmadi, A., Aigueperse A., Quintard. M., 2001.** Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media : from simple to complex unit cells. *Adv. Wat. Res.* 24:423-438.
- [3] **Ahmadi A., Aigueperse A., Quintard. M., 2001.** Upscaling of nonwetting phase residual transport in porous media : a network approach. *Transp. Porous Media* 43:309-353.
- [4] **Anderson M.R., 1988.** The dissolution and transport of dense non-aqueous phase liquids in saturated porous media, PhD Dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, Ore., 260 p.
- [5] **Brusseu M.L., 1992.** Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid. *Water Resources Research*, 28(1): 33-45.
- [6] **Cary J.W., McBride J.F., Simmons C.S., 1989.** Trichloroethylene residuals in the capillary fringe as affected by air-entry pressure. *J. Environ. Qual.*, 18:72-77.
- [7] **Chatzis I., Morrow N.R., Lim H.T.,1983.** Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4, 311-326.
- [8] **Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005.** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.
- [9] **Corapcioglu M.Y., Baehr A.L., 1987.** A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products - 1: Theoretical considerations. *Water Resources Res* 23:191-200.
- [10] **Feenstra S., Mackay D.M., Cherry J.A., 1991.** A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples. *Groundwater Monitoring Review*, 11(2), 128-136.
- [11] **Fried J.J., Muntzer P., Zilliox L., 1979.** Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground Water* 17:586-594
- [12] **Geller J.T., Hunt. J.R, 1993.** Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media. *Water Resources Res* 29:833-845.
- [13] **Glass, R. J., Nicholl M.J., 1996.** Physics of Gravity Fingering of Immiscible Fluids Within Porous Media: An Overview of Current Understanding and Selected Complicating Factors. *Geoderma* 70:133-163.
- [14] **Griffin T. W. Watson K. W., 2002.** A Comparison of Field Techniques for Confirming Dense Nonaqueous Phase Liquids, *GroundWater Monitoring Review*, Spring 2002, 48-59
- [15] **Hunt J.R., Sitar N., Udell K.S, 1988.** Nonaqueous phase liquid transport and cleanup 1: Analysis of mechanisms. *Water Resour Res.*, 24:1247-1258.
- [16] **Imhoff P.T., Jaff P.R, Pinder G.F., 1994.** An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Res* 30:307-320.
- [17] **Kaluarachchi J.J., Parker J.C., 1990.** Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid-phase porous media. *J Contam Hydrol* 5:349-374.
- [18] **Lin C., Pinder J.F, Wood E.F., 1982.** Water resources program report 83-WR-2. *Water Resour. Prog.* Princeton Univ., Princeton, N.J, Oct. 1982, 33 p.
- [19] **Mariner P.E., Jin M., Jackson R.E., 1997.** An algorithm for the Estimation of NAPL Saturation and Composition from Typical Soil Chemical Analyses. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 3:122-129. Logiciel disponible gratuitement sur le site [http://www.intera.com/technology\\_naplal.php](http://www.intera.com/technology_naplal.php).

- [20] **Miller C.T., Poirier-McNeill M.M, Mayer A.S., 1990.** Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. *Water Resources Res.*, 26:2783-2796.
- [21] **Moreau B., 2000.** Mécanismes de dégradation dans les aquifères pollués par des solvants halogénés - État de l'art et proposition d'un modèle mathématique. Mémoire de DEA, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [22] **Muskat, M., 1937.** The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media, McGraw-Hill, New York.
- [23] **Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996.** Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press, Portland, OR, 522 pp.
- [24] **Poulsen M., Kueper B.H., 1992.** A field experiment to study the behavior of the tetrachloroethylene in unsaturated porous media, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 889-895.
- [25] **Powers S.E., Loureiro C.O., Abriola L.M., Weber W.J., 1991.** Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resources Res.*, 27:463-477.
- [26] **Quintard M., Whitaker S., 1994.** Convection, dispersion and interfacial transport of contaminants: homogeneous porous media. *Adv. Water Res.*, 17, 221-239.
- [27] **Radilla G., 1997.** Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport. Thèse de Doctorat de l'ENSAM (France).
- [28] **Sleep B.E., Sykes J.F., 1993.** Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds 2, Model Applications, *Water Resources Research* 29:1709-1718.
- [29] **USEPA, 1998.** Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128.
- [30] **Vogel T.M., Criddle C.S., McCarty P.L., 1987.** Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 8, 722-736.
- [31] **Vogel T.M., McCarty P.L., 1987.** Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 21, 12, 1208-1213.

## 7 GLOSSAIRE

Adsorption	Rétention d'un composé à la surface d'un solide, en général la matrice du sol (essentiellement le carbone organique et les minéraux argileux). Les phénomènes d'adsorption mettent généralement en jeu des liaisons de faible intensité
Anthropique	Qui a l'homme pour origine (opposé à naturel)
Atténuation naturelle	ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui, sans aucune intervention humaine, contribuent à la diminution de la masse, de la toxicité, de la mobilité, du volume ou de la concentration des polluants dans le milieu souterrain (sol, nappe) [Directive OSWER, USEPA, 1999].
Biodégradation	Destruction totale ou partielle des polluants par voie biologique
Chloroéthènes	Famille de composés organo-chlorés aliphatiques comprenant le PCE, le TCE, les DCE et le CV
Composé primaire	Par opposition à intermédiaire métabolique dans un processus de dégradation séquentielle. Dans ce document, les composés primaires sont généralement les composés présents dans la phase organique. Synonyme : composé parent
Conductivité hydraulique	Définie à partir de la perméabilité intrinsèque, la masse volumique, la viscosité dynamique et l'accélération de la pesanteur selon : $\rho g K / \mu$
Convection	Terme associé au mouvement du fluide
Diffusion	Coefficient de proportionnalité entre le flux massique et le gradient de concentration dans le phénomène physique d'agitation moléculaire
Dihaloélimination	Mécanisme de biotransformation spécifique des haloéthanes caractérisé par la perte de deux atomes de chlore de deux carbones voisins, avec formation d'une double liaison
Dispersion	Tenseur qui permet d'adopter une loi de type Fick pour caractériser la « diffusion » effective de contaminant due essentiellement à l'hétérogénéité microscopique des vitesses.
Dispersivité	Coefficient classiquement adopté liant la dispersion à la vitesse de Darcy
Dissolution	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase eau
Fraction massique	Pour un composé $i$ dans une phase $\alpha$ , définie par le rapport de la masse du composé $i$ dans la phase $\alpha$ sur la masse totale de la phase $\alpha$
Fraction molaire	Pour un composé $i$ dans une phase $\alpha$ , définie par le rapport du nombre de moles du composé $i$ dans la phase $\alpha$ sur le nombre de moles de la phase $\alpha$
Fraction volumique	Pour une phase $\alpha$ , correspond à la grandeur macroscopique qui caractérise la proportion de cette phase dans le milieu poreux : $\varepsilon_a = \frac{V_a}{V}$ où $V_a$ est le volume d'espace poral occupé par la phase $\alpha$ et $V$ le volume du milieu poreux (ou VER)
Head Space (HS)	Terme ayant trait aux analyses en laboratoire. Pour les analyses de composés organiques volatils, le flacon est rempli partiellement d'eau à analyser, avec un transfert des composés en phase gazeuse jusqu'à obtention d'un équilibre entre les deux phases. Le prélèvement pour injection dans l'analyseur se fait dans la phase gazeuse de l'espace de tête (head space) du flacon
Hydrogénolyse	Principal mécanisme de biotransformation des organo-aliphatiques (réduction, conditions anaérobies) qui consiste en la substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène



Intermédiaires métaboliques (IM)	Désigne les produits issus du métabolisme. Pour les organo-chlorés aliphatiques, sont désignés IM les intermédiaires chlorés (cis, trans, 11-DCE, CV et autres) et les intermédiaires non chlorés (éthène et éthane). Synonyme : composé fils
Loi de Darcy (généralisée)	Elle relie la vitesse de Darcy au gradient de charge : $\text{vitesse de Darcy du fluide } i = -\frac{K_i}{\mu_i} (\text{grad } p_i + \rho_i g \text{ grad } z)$ où $K_i$ est la perméabilité de la phase $i$ , $p_i$ la pression de la phase $i$ , $\mu_i$ la viscosité dynamique et $\rho_i$ la masse volumique de la phase $i$
Loi de Henry	Loi reliant la concentration d'un composé $i$ dans la phase gaz, $C_{g,i}$ , à la concentration macroscopique du composé dans l'eau, $C_{w,i}$ : $C_{g,i} = H_i C_{w,i}$ où $H_i$ représente la constante de Henry.
Loi de Raoult	Loi permettant de calculer les concentrations d'équilibre dans l'eau ou les pressions de vapeur d'équilibre dans le gaz lors du transfert avec une phase organique multi-composés : <ul style="list-style-type: none"> <li>▲ pour la phase gaz : loi reliant la pression de vapeur de chaque composé <math>i</math> à la pression de vapeur du composé pur : <math>P_i = x_{oi} P_o</math>, où <math>P_i</math> est la pression de vapeur du composé <math>i</math> dans le mélange, <math>x_{oi}</math> est la fraction molaire du composé <math>i</math> dans la phase organique et <math>P_o</math> est la pression de vapeur du composé pur <math>i</math>.</li> <li>▲ pour la phase eau : loi reliant la concentration dans l'eau de chaque composé <math>i</math> à la solubilité : <math>C_i = x_{oi} C_s</math>, où <math>C_i</math> est la concentration du composé <math>i</math> dans l'eau, <math>x_{oi}</math> est la fraction molaire du composé <math>i</math> dans la phase organique et <math>C_s</math> est la solubilité dans l'eau du composé pur <math>i</math></li> </ul>
Maillage	Le maillage d'un modèle correspond au découpage d'un espace en mailles (ou éléments). On distingue généralement deux types de maillage : <ul style="list-style-type: none"> <li>▲ maillage de type "écossais": cette méthode utilise des éléments rectangulaires disposés de manière analogue aux rayures d'un tissu écossais</li> <li>▲ maillage de type "gigogne": on engendre ce type de maillage en partant de mailles carrées régulières que l'on découpe localement en 4 parties égales. Le processus peut être répété un nombre théoriquement illimité de fois et le raffinement du maillage reste ainsi limité à la stricte étendue nécessaire</li> </ul>
Modèle heuristique	Modèle fondé sur une approche expérimentale associée à un formalisme mathématique écrit a priori
Molécule deutérée	molécule pour laquelle un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène a (ont) été remplacé(s) par un (ou plusieurs) atome(s) de deutérium. Le deutérium étant une espèce radioactive, l'introduction d'une molécule deutérée dans une solution joue le rôle de traceur pour l'analyse
Nombre de Courant	défini comme $\frac{\text{vitesse} \times \text{pas de temps}}{\text{pas d'espace}}$ , compare une distance parcourue par convection pendant un pas de temps à un pas d'espace de la discrétisation d'un modèle numérique
Nombre de Péclet	défini comme $\frac{\text{vitesse de référence} \times \text{longueur de référence}}{\text{coefficient de diffusion}}$ , compare les effets convectifs et diffusifs
Nombre de Reynolds, Re	défini comme $\frac{\rho_i V_i d_p}{\mu_i}$ où $\rho_i$ est la masse volumique de la phase $i$ , $V_i$ la vitesse de Darcy de la phase $i$ , $d_p$ le diamètre des pores et $\mu_i$ la viscosité dynamique de la phase $i$

Nombre de Sherwood, Sh	défini comme $\frac{Md_p^2}{D_m}$ où M est le coefficient cinétique de transfert de masse pour la dissolution, $d_p$ le diamètre des pores et $D_m$ le coefficient de diffusion du composé
Organo-chloré	Au sens strict du terme, il s'agit d'un composé organique comprenant un ou plusieurs atomes de chlore Dans le contexte de ce document, et par commodité, ce terme désigne la famille des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chloroéthènes, les chloroéthanes et les chlorométhane
Packer	chambre gonflable avec de l'air (ou de l'eau) injecté sous pression une fois le préleveur en place (packers amovibles) ou chambres contenant un matériau d'expansion (bentonite par exemple) qui gonfle au contact de l'eau (packers permanents) servant à isoler des tranches d'aquifère lors d'un prélèvement d'eau dans un piézomètre ou dans un trou de forage
Panache	Zone d'aquifère occupée par des composés dissous dans l'eau ou des composés en phase gazeuse. On parle du panache des composés dissous dans l'eau de la nappe et du panache des composés gazeux dans l'air de la zone non saturée
Perméabilité intrinsèque	coefficient de proportionnalité intervenant dans la loi de Darcy
Perméabilité relative	Rapport de la perméabilité à une phase considérée sur la perméabilité intrinsèque (saturée) du milieu poreux
Phase	Un milieu poreux comprend potentiellement plusieurs phases : <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ une phase solide</li> <li>◆ trois phases fluides (souvent dénommées « fluides ») : eau, phase organique, gaz</li> <li>◆ éventuellement d'autres phases, par exemple la biomasse</li> </ul>
Phase organique	Phase liquide non aqueuse, par opposition à la phase eau et à la phase gaz. Synonyme : phase huile (terme utilisé dans le domaine pétrolier), NAPL (terme anglais).
Piez-air	Trou de sondage réalisé dans la zone non saturée et équipé d'un tube partiellement crépiné. Utilisé pour mesurer des concentrations gazeuses dans la zone non saturée
Piezomètre	Trou de sondage réalisé dans la zone saturée et équipé d'un tube partiellement crépiné. Utilisé pour mesurer le niveau de la nappe et prélever de l'eau pour analyse.
Porosité totale	Exprimée par $\phi = \frac{V_p}{V}$ , où $V_p$ est le volume d'espace poral et V le volume total de matériau aquifère (ou VER)
Pression capillaire	Différence des pressions entre deux fluides non miscibles
Saturation (ou degré de saturation)	pourcentage de la porosité occupée par la phase $\alpha$ (nombre variant entre 0 et 1), $S_\alpha = \varepsilon_\alpha / \phi$
Saturation irréductible	saturation minimale en fluide mouillant
Saturation résiduelle	saturation minimale en fluide non-mouillant
Sorption	mécanismes de transfert d'un composé dans la phase huile, eau, ou gaz vers la phase solide
Transmissivité	produit de la perméabilité (se décline aussi avec la conductivité hydraulique) par l'épaisseur de la partie saturée de l'aquifère considérée (hauteur de maille, etc.)
Vitesse de Darcy, $V_\alpha$	encore appelée vitesse de filtration de la phase $\alpha$ [ $LT^{-1}$ ] définie par la loi de Darcy

Vitesse interstitielle, $U_\alpha$	vitesse macroscopique moyenne intrinsèque à la phase $\alpha$ , reliée à la vitesse de filtration par le biais de la fraction volumique selon $U_\alpha = V_\alpha / \epsilon_\alpha$
Volatilisation	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase gaz (Loi de Raoult) ou de la phase eau vers la phase gaz (Loi de Henry)
Volume élémentaire représentatif (VER)	volume dont la taille est suffisamment grande par rapport à celle des pores afin de définir des valeurs moyennes significatives, et suffisamment petite pour que, d'un VER à l'autre, la variation des paramètres puisse être considérée comme continue
Zone non saturée (ZNS)	Zone au dessus de la nappe à saturation non-nulle en phase air
Zone saturée (ZS)	Zone à saturation nulle en phase air
Zone source	Zone d'aquifère (saturée et/ou non saturée) occupée par de la phase organique (phase mobile ou immobile). Synonyme : corps d'imprégnation

## 8 ABRÉVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Angers)
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
CE	Chloroéthènes
COD	Carbone organique dissous
COV	Composés organiques volatils
CPG	Chromatographe en phase gazeuse
DELCD	Dry Electrolytic Conductivity Detector
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse plus dense que l'eau)
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HC	Hydrocarbures
HCT	Hydrocarbures totaux
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS	Headspace Statique
IFARE	Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (Strasbourg)
IFP	Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison)
IM	Intermédiaires métaboliques
IMFS	Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (Strasbourg)
IMFT	Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
LIF	Laser Induced Fluorescence : fluorescence induite par excitation laser
LNAPL	Light Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse moins dense que l'eau)
LQ	Limite de Quantification analytique
MIP	Membrane Interface Probe (cf. Annexe II)
MS	Mass Spectrometry
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse)
PCB	Polychlorobiphényl
PID	Photo Ionization Detector
PITT	Partitioning Inter-Well Tracer Test (test de traçage avec traceurs à solubilité partagée eau / phase organique, cf. Annexe III)
SIA	Standard Interne d'Analyse
SIE	Standard Interne d'Extraction
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TCD	Thermal Conductivity Detector
TMB	Triméthylbenzène
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VER	Volume élémentaire représentatif
ZNS	Zone non saturée
ZS	Zone saturée

## 9 RÉFÉRENCES NORMATIVES

ADR 2005. Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, ISBN 92-1-239089-1, ECE/TRANS/175, COMMISSION ÉCONOMIQUE POUR L'EUROPE, Comité des transports intérieurs, NATIONS UNIES, New York et Genève, 2004.  
[http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr\\_f.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr_f.html)

### Analyses physico-chimiques – matrices eau et sols

AFNOR - NF EN ISO 10301 de juillet 1997. Qualité de l'eau – Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils – Méthodes par chromatographie en phase gazeuse.

AFNOR - NF ISO 11464 de décembre 1994. Qualité du sol – Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques.

AFNOR - NF ISO 22155 de janvier 2006. Qualité des sols. Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse.

USEPA - Method 5035A, July 2002. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples (première version 12/1996, dernière version 07/2002), dans *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, EPA Publication SW-846  
<http://www.epa.gov/SW-846/new-meth.htm>

### Analyses de paramètres physiques des sols

#### Analyse granulométrique

AFNOR - NF P94-040 d'octobre 1993. Sols : reconnaissance et essais - Méthode simplifiée d'identification de la fraction 0/50 mm d'un matériau grenu - Détermination de la granulométrie et de la valeur de bleu.

AFNOR - NF P-94-057 de mars 1996. Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.

AFNOR - NF P-94-056 de mai 1992. Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique des sols - Méthode par sédimentation.

AFNOR - NF X31-107 de septembre 2003. Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette.

AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-4 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 4 : détermination de la distribution granulométrique des particules.

#### Carbone organique

AFNOR - NF ISO 10694 de juin 1995. Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). Indice de classement : X31-409.

AFNOR - XP P94-047 de décembre 1998. Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau - Méthode par calcination.

AFNOR - NF P94-055 de décembre 1993. Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un sol - Méthode chimique.

### Masse volumique

- AFNOR - NF ISO 11272 de septembre 1998. Qualité du sol - Détermination de la masse volumique apparente sèche. Indice de classement : X31-556.
- AFNOR - NF ISO 11508 de mai 1998. Qualité du sol - Détermination de la masse volumique des particules. Indice de classement : X31-554.
- AFNOR - NF P94-053 d'octobre 1991. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la masse volumique des sols fins en laboratoire - Méthodes de la trousse coupante, du moule et de l'immersion dans l'eau.
- AFNOR - NF X31-501 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente d'un échantillon de sol non remanié – Méthode du cylindre.
- AFNOR - NF X31-502 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente – Densitomètre à membrane.
- AFNOR - NF X31-503 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente– Méthode au sable.
- AFNOR - NF P94-054 d'octobre 1991. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la masse volumique des particules solides des sols - Méthode par pycnomètre à l'eau.
- AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-2 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 2 : détermination de la masse volumique d'un sol fin.
- AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-3 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 3 : détermination de la masse volumique des particules solides - Méthode du pycnomètre.

### Teneur en eau et en matières sèches

- AFNOR - NF ISO 11461 de janvier 2002. Qualité du sol - Détermination de la teneur en eau du sol en fraction volumique, à l'aide de carottiers - Méthode gravimétrique.
- AFNOR - NF ISO 11465 d'août 1994. Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.
- AFNOR - NF ISO 16586 de septembre 2003. Qualité du sol - Détermination de la teneur en eau volumique du sol à partir de la masse volumique apparente sèche connue - Méthode gravimétrique.
- AFNOR - NF P94-050 de septembre 1995. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Méthode par étuvage.

# 10 NOMENCLATURE

La nomenclature décrit les principaux signes utilisés dans les équations (signe, description, unité usuelle employée).

## Lettres romanes

$C$	concentration massique (mg/L)
$C_s$	solubilité d'un composé dans l'eau (mg/L)
$C_{sat}$	concentration d'équilibre d'un composé dans l'eau (mg/L)
$H$	constante de Henry (Pa m <sup>3</sup> /mol)
$k$	perméabilité intrinsèque (m <sup>2</sup> )
$k_r$	perméabilité relative (-)
$k_{r\alpha}$	perméabilité relative pour la phase $\alpha$ (-)
$K$	conductivité hydraulique (m/s)
$K_d$	coefficient de distribution sol/eau (L/kg)
$M$	coefficient cinétique de transfert pour la dissolution (j <sup>-1</sup> )
$P_c$	pression capillaire (Pa)
$R$	constante des gaz parfaits (Pa m <sup>3</sup> / mol K)
$S$	saturation (-)
$S_\alpha$	saturation pour la phase $\alpha$ (-)
$S_{or}$	saturation résiduelle en phase organique (-)
$S_{orw}$	saturation résiduelle en phase organique dans le système phase organique / eau (-)
$t$	temps (s)
$U$	vitesse interstitielle ou de pore, $V = \omega . U$ (m/j)
$V$	vitesse de filtration ou de Darcy (m/j) ou vitesse de dégradation (mg/L/j)
$V$	volume (m <sup>3</sup> )
$x, y, z$	distances (m)
$x_{i,\alpha}$	fraction molaire du composé $i$ dans la phase $\alpha$ (-)

## Lettres grecques

$\varepsilon_\alpha$	fraction volumique occupée par la phase $\alpha$ (-)
$\phi$	porosité totale (-)
$\mu_\alpha$	viscosité dynamique de la phase $\alpha$ (Pa.s ou Cp)
$\omega$	porosité cinématique (-)
$\omega_{\alpha\beta}$	fraction massique du composé $\beta$ dans la phase $\alpha$ (-)
$\rho_\alpha$	masse volumique de la phase $\alpha$ (kg/m <sup>3</sup> )

## Indices

$g$	phase gaz (gaz)
$i$	composé $i$
$o$	phase organique (oil)
$s$	phase solide
$w$	phase eau (water)
$r$	résiduel
$\alpha$	phase
$\beta$	composé

$k_r(S)$  : relation perméabilité relative / saturation

# 11 LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

## Liste des Tableaux

Tableau 1 - Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques.....	12
Tableau 2 - Valeurs de saturations résiduelles pour différents organo-chlorés aliphatiques (* rapport massique 65/35) .....	19
Tableau 3 - Concentrations en chloroéthènes dans l'eau au droit de la zone source - site A de MACAOH (en g/L).....	25
Tableau 4 - Liste des composés organo-chlorés aliphatiques (ordre souhaitable d'apparition sur un bordereau analytique du laboratoire) .....	27
Tableau 5 - Moyenne des ratios de concentration en organo-chlorés comparaison des 4 protocoles.....	38
Tableau 6 - Fréquence des Z-scores positifs pour les protocoles n°1 à 4 .....	38
Tableau 7 - Traitement statistique des ratios de concentrations pour le protocole n°3 .....	40
Tableau 8 - Résultats bruts pour la procédure de contrôle de la fiabilité des résultats analytiques.....	41
Tableau 9 - Résultats corrigés par rapport au 1,1,2-TCA (standard interne d'extraction) pour la procédure de contrôle de la fiabilité des résultats analytiques .....	42
Tableau 10 - Exploitation statistique des résultats corrigés pour la procédure de contrôle de la fiabilité des résultats analytiques .....	43
Tableau 11 - Liste des composés organo-chlorés aliphatiques, avec l'ordre d'apparition souhaitable sur le bordereau analytique du laboratoire .....	49
Tableau 12 - Exemples de saturations en phase organique déterminées à l'aide du logiciel NAPLANAL (source : site B de MACAOH) .....	52
Tableau 13 – Outils de mesure de la distribution verticale des concentrations dans l'eau.....	62
Tableau 14 - Concentrations mesurées en PCE et TCE (en g/L) et ratios Cmesurée / Céquilibre .....	65
Tableau 15 - Concentrations en chloroéthènes + éthène + éthane (MOL/l) pour les 4 campagnes de prélèvement et ratios Cmesurée / Céquilibre.....	66
Tableau 16 - Superficies et volumes de la zone source estimés à partir des cartographies 2D des panaches de PCE et de chloroéthènes+éthène+éthane.....	68
Tableau 17 - Exemples de comparaison résultat MIP / concentrations dans les sols et l'eau (V = volts).....	91
Tableau 18 - Analyse de la phase organique prélevée en fond de piézomètre (source : MACAOH).....	107



## Liste des Figures

Figure 1 - Mécanismes en jeu dans le devenir d'une pollution de type organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain.....	12
Figure 2 - Distribution à l'échelle du pore d'un polluant de type organo-chloré aliphatique .....	15
Figure 3 - Mécanismes de piégeage de la phase organique par snap-off et by-passing - effet de la géométrie des pores (à gauche), piégeage dans le modèle du doublet de pore (à droite) (d'après Chatzis et al. [7]).....	16
Figure 4 - Hétérogénéités de répartition d'un mélange TCE/PCE dans un milieu poreux saturé en eau constitué de sable fin (source : IMFS/IFARE).....	17
Figure 5 - Exemple de courbe perméabilité relative en fonction de la saturation en eau.....	18
Figure 6 - Représentation du champ de saturation en phase organique pour un écoulement 1D dans la zone source (à $t = 0$ , $S = S_{or}$ où $S_{or}$ est la saturation résiduelle en polluant).....	21
Figure 7 - Concentration dans l'eau à l'aval de la zone source, cas équilibre local (noir) et non-équilibre local (orange).....	21
Figure 8 - Concentration (rapportée à la concentration d'équilibre) stationnaire dans l'eau en fonction du type de répartition de la phase organique (carrés noirs).....	22
Figure 9 - Coefficient d'échange (adimensionné sous la forme d'un nombre de Sherwood, $Sh$ ) en fonction du nombre de Reynolds ( $Re$ ) (Ahmadi et al. [2] et Quintard et Whitaker [26]).....	23
Figure 10 - Expérience en colonne de dissolution d'un mélange TCE-PCE (source IMFS/IFARE, MACAOH).....	25
Figure 11 - Dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques (adapté de Moreau [21] et Vogel et al. [30, 31]).....	26
Figure 12 - Méthodologie générale de caractérisation d'une zone source.....	30
Figure 13 - Logigramme de la méthodologie générale de caractérisation d'une zone source.....	31
Figure 14 - Profil vertical des concentrations en chloroéthènes dans les sols (source : MACAOH).....	36
Figure 15 - Profil des concentrations en organo-chlorés aliphatiques issu du protocole n°1.....	37
Figure 16 - Z-scores des concentrations issues des protocoles n°1 à 4 pour le PCE (a), TCE (b), Cis-DCE (c) et CV (d) .....	39
Figure 17 - Prélèvement sur site de sols à l'aide d'un emporte-pièce (PET à gauche, inox à droite)....	47
Figure 18 - Flacon d'extraction avec le méthanol et le sol (sol dans le flacon de gauche, sol et méthanol dans le flacon de droite).....	47
Figure 19 - Champ 3D des saturations en phase organique dans la zone source (site B MACAOH).....	57
Figure 20 - Courbes d'iso-saturation en phase organique dans la zone source à l'aide du logiciel de visualisation GMS (Site B MACAOH).....	58

Figure 21 - Zones d'aquifère où les saturations en phase organique sont supérieures à 1 % (A), 2 % (B), 4 % (C) et 6 % (D) [Site B MACAOH].....	59
Figure 22 - Ratios Cmesurée / Céquilibre en PCE pour la phase 2 (gauche) et la phase 3 (droite).....	67
Figure 23 - Ratios Cmesurée / Céquilibre en chloroéthènes + éthène + éthane pour la phase 2 (gauche) et la phase 3 (droite).....	67
Figure 24 - Représentation schématique de la sonde MIP couplée à un spectromètre de masse (source : GEOPROBE®).....	88
Figure 25 - Investigations à l'aide de la sonde GEOPROBE/MIP ® (source : Cabinet Conseil Blondel)	89
Figure 26 - Exemple de restitution MIP (source : GEOPROBE®).....	90
Figure 27 - Exemple d'interpolation 2D de la réponse MIP et corrélation avec la topographie du substratum (source : Cabinet Conseil Sévèque).....	92
Figure 28 - Schéma d'un réseau piézométrique d'observation – Investigation intégrale.....	94
Figure 29 - Principe de l'approche « investigation intégrale » .....	95
Figure 30 - Corrélations entre spectre Raman et concentrations mesurées dans les sols (Rossabi et al., 2000).....	98
Figure 31 - Installation de la fibre optique sur le bassin SCERES de l'IMFS/IFARE (source : MACAOH).....	100
Figure 32 - Exemple de courbes de sortie des traceurs bisolubles – Essais réalisés avec différentes configurations de volume total et de distribution de la phase organique (TCE) dans une colonne de milieu poreux (source : MACAOH).....	101
Figure 33 - Distribution verticale des concentrations en composés organo-chlorés aliphatiques dans les sols (source : MACAOH).....	109
Figure 34 - Principe du Waterloo Ground Water Profiler (source : Pitkin et al., 1999).....	111
Figure 35 – Iso-concentrations déterminées à partir des concentrations en équivalent TCE dans l'eau interstitielle (source : Pitkin et al., 1999).....	112
Figure 36 - Descriptif du préleveur d'eau interstitielle IMFS/IFARE.....	114
Figure 37 - Profils de TCE mesurés (échantillonneur VEGAS et prélèvements IMFS/IFARE).....	115
Figure 38 - Principe de fonctionnement du GEOPROBE® Groundwater Profiler (ici couplé au carottier manuel) et détail de l'embout crépiné (source : Géoprobe® Systems).....	116
Figure 39 - Comparaison de profils de concentrations en Chrome à l'aide d'échantillonneurs multi-niveaux - GEOPROBE® Groundwater Profiler et DMLS (source : Puls et Paul, 1997).....	117
Figure 40 - Principe du WATERLOO Multilevel System (source : Solinst).....	120
Figure 41 – Exemple de profil de concentrations dans la nappe réalisé à l'aide du WATERLOO Multilevel System (source : Solinst).....	121

<b>Figure 42 - Descriptif du CMT Multilevel System installé dans un trou de forage (source : Einarson et Cherry, 2002).....</b>	<b>122</b>
<b>Figure 43 – Mise en œuvre du CMT (source : Einarson et Cherry, 2002, et Solinst).....</b>	<b>123</b>
<b>Figure 44 – Mise en place du CMT pour la mesure des profils de pression hydrostatique, des concentrations en MTBE et en accepteurs d'électrons dans la nappe (Einarson et al., 1999).....</b>	<b>124</b>
<b>Figure 45 – Contours d'iso-concentrations en Cis-DCE déterminées à l'aide du CMT dans une section transversale de panache de nappe (source : Einarson et Cherry, 2002).....</b>	<b>124</b>
<b>Figure 46 - Schéma du préleveur de VEGAS et mise en œuvre sur le bassin SCERES de l'IMFS/IFARE.....</b>	<b>126</b>
<b>Figure 47 - Description du DMLS (source : MARGAN).....</b>	<b>128</b>
<b>Figure 48 - Exemple de profil DMLS (source : BURGÉAP).....</b>	<b>130</b>
<b>Figure 49 - Profils de TCE mesurés dans le bassin SCERES à l'aide du DMLS et du préleveur d'eau interstitielle de l'IMFS/IFARE.....</b>	<b>130</b>
<b>Figure 50 - Exemples de PDB (CAS Labs à gauche, EON Products à droite).....</b>	<b>132</b>
<b>Figure 51 - Principe de la mise en œuvre du dispositif PDB (source : EON Products et Diffusion Sampler Information Center).....</b>	<b>133</b>
<b>Figure 52 - Profils de TCE mesurés dans le bassin SCERES à l'aide du PDB et du préleveur d'eau interstitielle de l'IMFS/IFARE.....</b>	<b>134</b>
<b>Figure 53 - Exemple de préleveur commandé : le Discrete Interval Sampler (SOLINST Model 425)....</b>	<b>137</b>

**ANNEXE I****PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES  
DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS  
ALIPHATIQUES**

Squelette hydrocarbure	Nom	Synonyme - Nom usuel	Abréviations	Numéro CAS	Formule	Masse molaire [g/mol]	Viscosité dynamique à 20°C [cp]	Température d'ébullition [°C]	Densité à l'état liquide à 25°C	Densité à l'état gazeux
<b>Ethène E</b>	Tétrachloroéthène	Perchloroéthylène	PCE	127-18-4	C2Cl4	165.833	0.839 (25°C)	121.3	1.613	5.7
	Trichloroéthène		TCE	79-01-6	C2HCl3	131.388	0.55 (25°C)	87	1.458	4.53
	1,1-dichloroéthène	Chlorure de vinylidène	11-DCE	75-35-4	C2H2Cl2	96.943	0.33	31.6	1.117	3.25
	Cis-1,2-dichloroéthène		c-DCE	156-59-2	C2H2Cl2	96.943	0.48	60.5	1.265	3.54
	Trans-1,2-dichloroéthène		t-DCE	156-60-5	C2H2Cl2	96.943	0.41	47.7	1.244	3.67
	Monochloroéthène	Chlorure de vinyle	CV	75-01-4	C2H3Cl	62.499	0.28 (-20°C)	-13.4	0.903	2.15
	Ethène		E	74-85-1	C2H4	28.054	0.01	-103.7	-	0.978
<b>Ethane A</b>	Hexachloroéthane		HCA	67-72-1	C2Cl6	236.738		186.9	2.091	8.16
	Pentachloroéthane		PeCA	76-01-7	C2HCl5	202.293	2.45	159.9	1.675	7
	1,1,1,2-tétrachloroéthane		1112-PCA	630-20-6	C2H2Cl4	167.849	1.501	130.5	1.535	
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	Tétrachlorure d'acétylène	1122-PCA	79-34-5	C2H2Cl4	167.849	1.77	145.1	1.587	5.79
	1,1,1-trichloroéthane		111-TCA	71-55-6	C2H3Cl3	133.404	0.858	74.1	1.33	4.63
	1,1,2-trichloroéthane		112-TCA	79-00-5	C2H3Cl3	133.404	1.69	113.9	1.435	4.21
	1,1-dichloroéthane		11-DCA	75-34-3	C2H4Cl2	98.959	0.38	57.3	1.168	3.92
	1,2-dichloroéthane		12-DCA	107-06-2	C2H4Cl2	98.959	0.84	83.4	1.246	3.42
	Chloroéthane		CA	75-00-3	C2H5Cl	64.514	0.279	12.3	0.89	2.22
	Ethane		A	74-84-0	C2H6	30.07	0.006 (-78.5 °C)	-88.6	0.315	1.04
<b>Méthane M</b>	Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CT	56-23-5	CCl4	153.822	0.97	76.6	1.583	5.32
	Trichlorométhane	Chloroforme	CF	67-66-3	CHCl3	119.377	0.563	61.2	1.48	4.12
	Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	DCM	75-09-2	CH2Cl2	84.932	0.43	39.8	1.318	2.93
	Chlorométhane	Chlorure de méthyle	CM	74-87-3	CH3Cl	50.488	0.183	-24.2	0.913	2.47
	Méthane		M	74-82-8	CH4	16.043	0.011	-161.5	-	0.554
	Dioxyde de carbone			124-38-9	CO2	44.01	0.07	-78.5	0.713	1.522

Yaws C.L. (1999) - Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill (ed), New York.

Site web HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

Site Web ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

Squelette hydrocarbure	Nom	Solubilité à 25 °C [mg/l]	Pression de vapeur à 25°C [kPa]	Pression de vapeur à 10°C [kPa]	Constante de Henry à 25°C [kPa.m3/mol]	Coefficient de partage octanol/eau (Log(Kow))	Coefficient de diffusion dans l'air (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /s)
Ethène E	Tétrachloroéthène	150	2.47	1.05	2.73	3.4	7.20E-02	8.20E-06
	Trichloroéthène	1100	9.83	4.66	1.17	2.42	7.90E-02	9.10E-06
	1,1-dichloroéthène	3345	80	44.18	2.31	2.13	9.00E-02	1.04E-05
	Cis-1,2-dichloroéthène	3500	27.1	13.4	0.75	1.86	7.36E-02	1.13E-05
	Trans-1,2-dichloroéthène	6300	44.4	22.9	0.68	2.09	7.07E-02	1.19E-05
	Monochloroéthène	2697	397.3	246.48	2.27	1.62	1.06E-01	1.23E-06
	Ethène	131	6951.2	5104	21.00	1.13		
Ethane A	Hexachloride	8	0.087	0.031	2.56	3.91	2.50E-03	6.80E-06
	Pentachloroéthane	500	0.489	0.178	0.20	3.22		
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	1100	1.608	0.65	0.24	2.93	4.23E-02	9.14E-06
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	2900	0.62	0.21	0.04	2.39	7.10E-02	7.90E-06
	1,1,1-trichloroéthane	1000	16.5	8.04	2.20	2.49	7.80E-02	8.80E-06
	1,1,2-trichloroéthane	4393	3.09	1.33	0.09	1.89	7.80E-02	8.80E-06
	1,1-dichloroéthane	5032	30.3	15.38	0.59	1.79	7.42E-02	1.05E-05
	1,2-dichloroéthane	8679	10.5	4.9	0.12	1.48	1.04E-01	9.90E-06
	Chloroéthane	9051 (20°C)	159.9	92.39	0.70 (20°)	1.43	2.71E-01	1.15E-05
	Ethane	60.4	4194.8	3021.5	48.82	1.81		
Méthane M	Tétrachlorométhane	786	15.2	7.45	2.97	2.83	7.80E-02	8.80E-06
	Trichlorométhane	7500	26.3	13.07	0.42	1.97	1.04E-01	1.00E-05
	Dichlorométhane	19380	57.7	30.18	0.25	1.25	1.01E-01	1.17E-05
	Chlorométhane	5900	574	361.1	0.84	0.91	1.26E-01	6.50E-06
	Méthane	24.4	60647.1	43851.6	64.48	1.09		1.49E-05
	Dioxyde de carbone	1950	6450.2	4518.1	2.21	-1.33		1.91E-05

Site web RAIS : [http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX\\_select?select=csf](http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf)

Lide D.R. (2001) - CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82nd Edition, 2001-2002. CRC Press LLC.

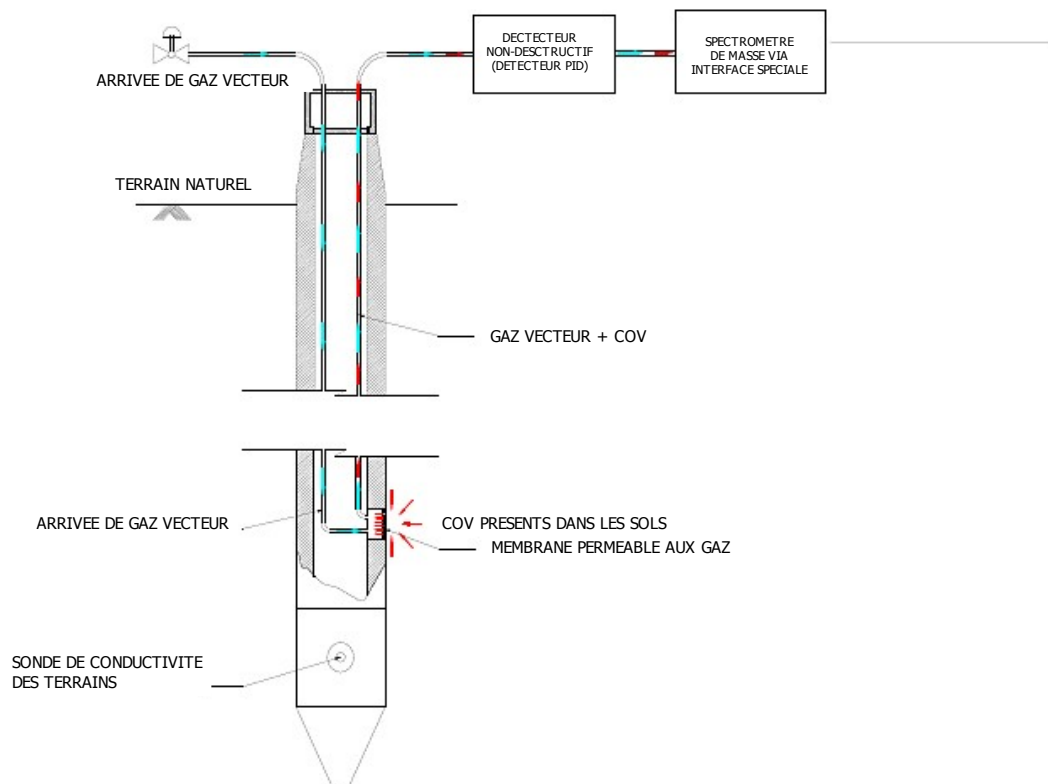
## **ANNEXE II**

# **TECHNIQUES DE PRÉ-DIAGNOSTIC POUR CARACTÉRISER UNE ZONE SOURCE**

## FICHE N° 2.1 COUPLAGE PÉNÉTROMÈTRE / SONDE À INTERFACE MEMBRANAIRE (GEOPROBE/MIP)

### PRINCIPE

La sonde MIP (Membrane Interface Probe), développée par la société GÉOPROBE® SYSTEMS, est poussée directement dans les terrains à l'aide d'un engin de sondage. La sonde de mesure (Figure 24) est constituée d'une fine membrane de 6,35 mm de diamètre (film polymère en fluorocarbone), chauffée à une température variant entre 100 et 120 °C, au contact de laquelle les composés organiques sous leurs différentes formes vont diffuser et être entraînés par un gaz vecteur (azote, hélium ou air purifié) vers l'analyseur de terrain (détecteurs FID, PID, DELCD, ECD ou CG/MS). Du fait de la faible épaisseur de la membrane et de la température appliquée, le transfert membranaire est très rapide (de l'ordre de la seconde pour les composés organo-chlorés aliphatiques). Les fluides liquides ne transitent pas à travers la membrane hydrophobe semi-perméable, cette méthode peut être utilisée aussi bien en zone non saturée qu'en zone saturée, pour des substances présentes dans les sols (phase organique ou phase adsorbée), dans l'eau souterraine ou les gaz du sol.



**FIGURE 24 - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA SONDE MIP COUPLÉE À UN SPECTROMÈTRE DE MASSE (SOURCE : GÉOPROBE®)**

Le résultat fourni est un profil en Z de réponses électriques du détecteur (réponse ECD, FID, PID, DELCD en Volts, Figure 25) relié à la concentration en composés volatils totaux dans la phase gazeuse au contact de la sonde (et/ou un profil de chromatogrammes lorsqu'un spectromètre de masse est couplé à la sonde). La relation directe entre la réponse du détecteur et la concentration totale en COV n'est pas simple car elle dépend d'une multitude de paramètres (propriétés physico-chimiques des composés, phases dans lesquelles ces composés sont présents, nature et débit du gaz vecteur, nature et stabilité du détecteur, température de la sonde, propriétés pétrophysiques des terrains, ...). Ce qui nécessite, a minima, une



vérification de la sensibilité du système sonde + détecteurs (+ spectromètre le cas échéant) avec des solutions aqueuses étalons des composés recherchés avant et après chaque profil MIP (l'étalonnage à l'aide d'échantillons dopés peut-être envisagé). Ainsi, une comparaison de la réponse du MIP avec l'analyse des concentrations en COV dans des échantillons de sol, d'eau souterraine ou de gaz du sol prélevés sur site peut compléter utilement une campagne MIP.

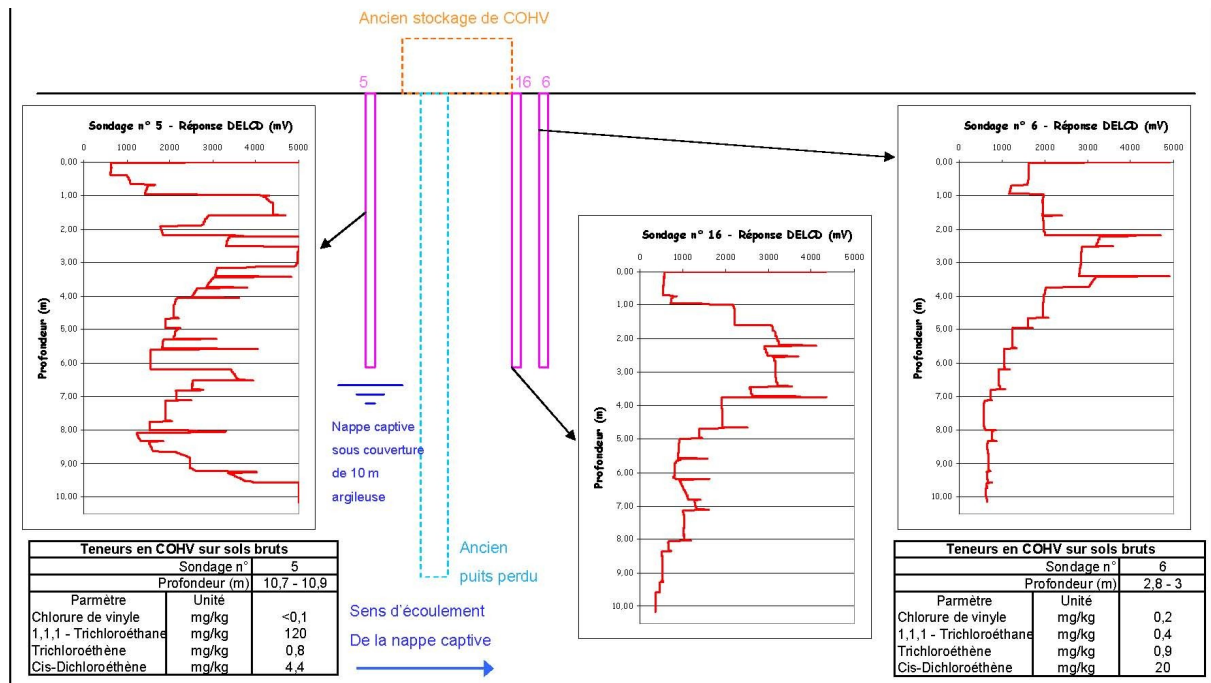


FIGURE 25 - INVESTIGATIONS À L'AIDE DE LA SONDE GEOPROBE/MIP® (SOURCE : CABINET CONSEIL BLONDEL)

La synthèse des résultats sur une campagne de sondages permet ensuite d'élaborer une image 2D ou 3D de la pollution (voir Figure 26). **La sonde MIP fournit donc, en temps réel, une information globale semi-quantitative (signal en mV) sur la distribution de la pollution sans distinction de sa forme physique (phase aqueuse, gazeuse, adsorbée et/ou organique).** Le couplage de la sonde avec un CG/MS permet par ailleurs d'identifier la nature des COV. L'information fournie par la sonde permet à l'opérateur de sélectionner les horizons où prélever les échantillons de sols ou d'eau en vue d'une quantification des concentrations des polluants recherchés.

La sonde MIP ne permet donc pas de quantifier la saturation en phase organique dans le milieu poreux ni d'identifier formellement de polluant sous forme de phase organique. Elle permet cependant d'identifier des horizons pollués en COV et guide ainsi l'implantation des points de mesure des concentrations dans les sols et les eaux.

Il est noter que la sonde MIP est également munie d'un dipôle permettant la mesure in situ de la conductivité électrique du sol et d'obtenir simultanément des informations sur la lithologie (distinction par exemple entre sables et argiles).

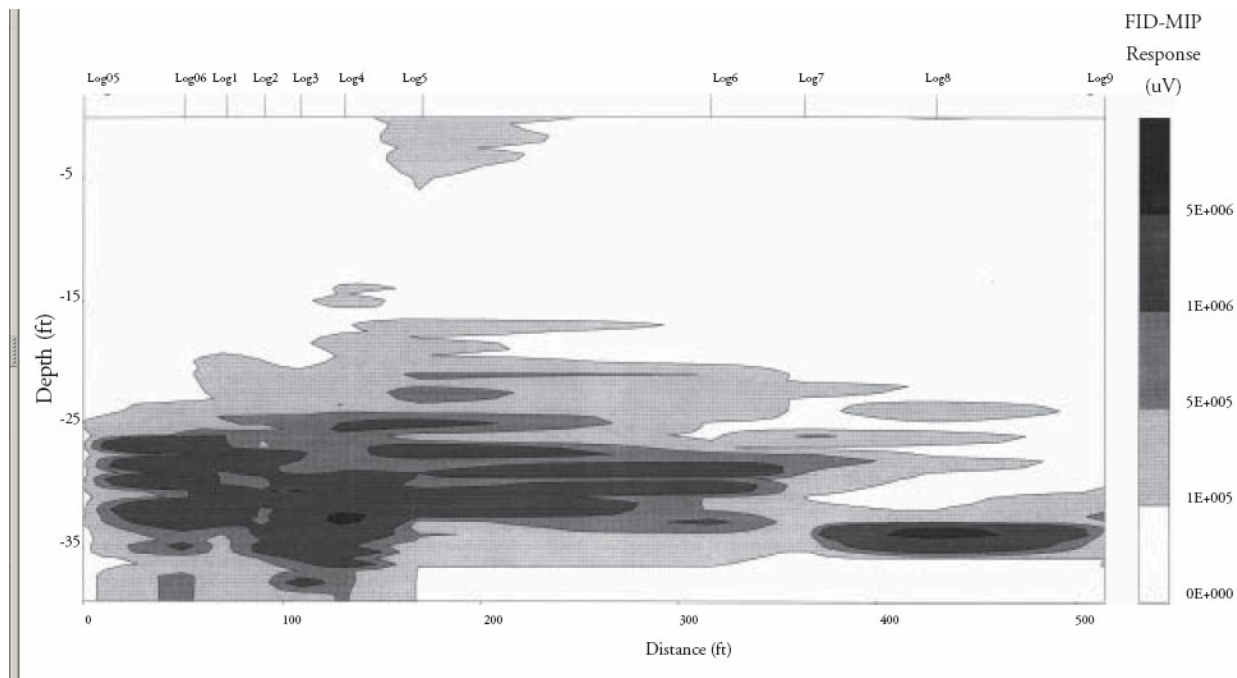


FIGURE 26 - EXEMPLE DE RESTITUTION MIP (SOURCE : GEOPROBE®)

## MISE EN ŒUVRE

### Investigations de terrain :

- machine de sondage GEOPROBE® avec un carottier couplé à une sonde MIP

### Traitement des données / interprétation :

- analyse en laboratoire (mobile sur site ou extérieur au site), interpolation et visualisation 1D, 2D ou 3D

Les limites de détection de la sonde MIP indiquées par la société GEOPROBE sont :

- pour le détecteur PID : 1 mg/l pour les BTEX et 5 mg/l pour les organo-chlorés aliphatiques,
- pour le détecteur ECD : 200 µg/l pour les organo-chlorés aliphatiques,
- pour le détecteur DELCD : 500 µg/l pour les organo-chlorés aliphatiques (PCE + TCE).

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Cette technique est mise en œuvre en Amérique du Nord ainsi qu'en Europe (Workshop NICOLE en 2005 dédié à cette technique, plusieurs ateliers de forage GEOPROBE®/MIP en France, de nombreux diagnostics en Belgique, Allemagne et Angleterre ...) pour localiser ou délimiter les contours d'une zone source (Rogge et al., 2001, et Griffin and Watson, 2002). Elle est utilisée de façon préalable à des sondages carottés avec échantillonnage de sols sous gaine, d'eau de nappe et analyses de la concentration en polluants.

A notre connaissance, la littérature est cependant peu prolifique sur la confrontation des résultats MIP avec des concentrations analysées dans les sols. Certains auteurs ont mené cette confrontation, mais le nombre trop faible d'analyses de sols ne permet pas de se faire un jugement. Le Tableau 17, qui synthétise les quelques données collectées, montre une tendance positive entre la réponse MIP (en volts) et la concentration dans les sols (en mg/kg) ou la nappe (en µg/l).

Comparaison dans les sols (Griffin and Watson, 2002)					
Réponse PID (V)	Réponse ECD (V)	Concentrations dans les sols (mg/kg)			
1,0	8,0	TCE = 31			
# 0	4,0	TCE = 40			
1,0	8,0	TCE = 130			
4,0	9,0	TCE = 730			
2,0	8,0	TCE = 1800			
0,10	10	Fréon 113 : phase mobile			
Comparaison dans les sols (étude Cabinet Conseil Blondel, Figure 25)					
Réponse DELCD (V)		Concentrations dans les sols (µg/l)			
		CV	1,1,1-TCA	TCE	Cis-DCE
2,8		0,2	0,4	0,9	20
> 5,0		< 0,1	120	0,8	4,4
Comparaison dans la nappe (Rogge, Christy, De Weirdt, 2001)					
Réponse ECD (V)		Concentrations dans la nappe (µg/l)			
		1,1,1-TCA	TCE	PCE	Cis-DCE
0 – 0,05		< 10	< 10	< 10	-
0,08		< 10	21	< 10	-
0,20		43	< 10	14	-
0,25		< 10	277	< 10	-
5,5		> 260	< 10	1000	-
> 15,5		< 10	6600	< 10	présence
> 15,5		8000	< 10	< 10	présence

TABLEAU 17 - EXEMPLES DE COMPARAISON RÉSULTAT MIP / CONCENTRATIONS DANS LES SOLS ET L'EAU  
(V = VOLTS)

#### Travaux R&D en cours

La sonde GEOPROBE/MIP est actuellement testée sur trois sites dans le cadre d'un projet R&D du Réseau européen NICOLE orienté sur la validation des technologies de caractérisation rapide des sites (*Rapid Site Assessment*). Les résultats devaient être disponibles courant 2005 mais ne le sont pas à la date de rédaction de ce guide.

#### Exemple de mise en œuvre en France

Cette méthode a été mise en œuvre par le Cabinet-Conseil SEVEQUE dans le cadre d'une étude d'identification de l'étendue de la zone source (maillage de 10 mètres par 10 mètres avec un pas vertical de 30 cm). Le laboratoire embarqué (détecteur DELCD) a déterminé en temps réel la position de l'anomalie générée par la présence de pollution organique. 31 sondages ont été réalisés en deux jours au droit et en périphérie de la zone source suspectée et jusqu'à 6 mètres de profondeur (refus de l'outil au toit du substratum). A l'issue de ces investigations, l'interpolation des données obtenues à l'aide du MIP a permis de cartographier l'extension de la pollution en organo-chlorés (Figure 27). Par ailleurs, conjointement à la mesure MIP, les opérateurs ont prélevé des échantillons de sols et d'eau de nappe.

La profondeur du substratum (socle schisteux) a été relevée lors du refus d'avancement de l'outil de fonçage de la sonde. Une cartographie 2D de la réponse MIP et de la topographie du substratum a été réalisée (Figure 27). L'anomalie de la réponse MIP a permis de détecter la présence de pollution organique sur une épaisseur de quelques mètres à l'interface entre les remblais et le substratum au droit d'une dépression du substratum qui n'avait pas été identifiée lors des investigations antérieures. Enfin, les analyses des échantillons de sol prélevés au niveau de cette zone ont permis de mettre en évidence des concentrations en TCE localement supérieures à 2 400 mg/kg MS.

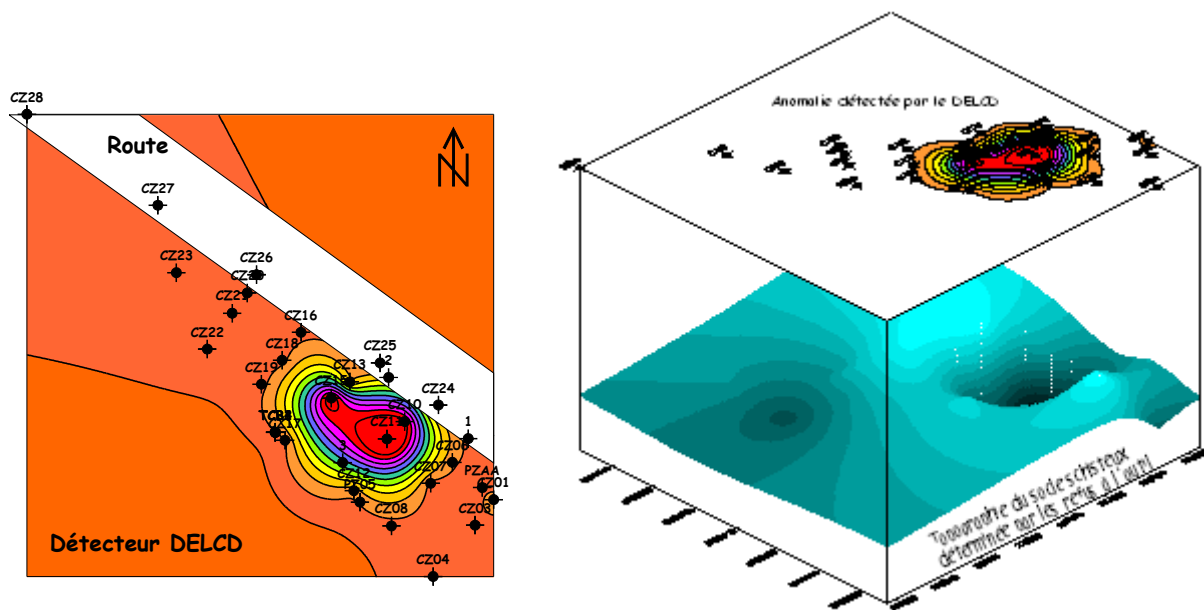


FIGURE 27 - EXEMPLE D'INTERPOLATION 2D DE LA RÉPONSE MIP ET CORRÉLATION AVEC LA TOPOGRAPHIE DU SUBSTRATUM (SOURCE : CABINET CONSEIL SÈVÈQUE)

## AVANTAGES - LIMITATIONS

### Avantages :

- ◆ mesure en temps réel et en continu,
- ◆ technique de « screening » rapide (jusqu'à 100 mètres linéaires / jour),
- ◆ technique relativement peu coûteuse : prestation (hors frais de déplacements de la machine) de l'ordre de 2500 € / jour pour un métrage linéaire garanti compris entre 50 et 80 m (prix 2003). Le prix de l'acquisition d'un système GEOPROBE/MIP complet (sondes, équipement d'acquisition, CPG, tiges de sondage et petit matériel associé) est de l'ordre de 50 000 à 55 000 € (sans la machine de sondage),
- ◆ l'interprétation d'une cartographie 3D peut s'avérer être une information pertinente pour localiser une zone source.

### Limitations :

- ◆ elle ne permet pas de préciser directement l'état du polluant, la température de la membrane réduisant à l'état gazeux l'ensemble des phases organique, dissoute et adsorbée éventuelles présentes. Elle ne permet donc pas d'estimer la saturation en phase organique,
- ◆ limitations de la profondeur à 15 ou 20 m (typiquement 20 m dans des sols non consolidés mais des profondeurs de 50 m et au-delà ont déjà été atteintes).

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Christy T.M., 1996.** Driveable Permeable Membrane Sensor For the Detection of Volatile Compounds in Soil. In *Proceedings of the 1996 National Outdoor Action Conference, Las Vegas Nevada*. Columbus, Ohio : National Ground Water Association.

**Griffin T.W., Watson K.W., 2002.** A Comparison of Field Techniques for Confirming Dense Nonaqueous Phase Liquids. *GroundWater Monitoring Review*, Spring 2002, 48-59

Rogge M., Christy T.M., De Weirdt F., 2001. Site contamination fast delineation and screening using the membrane interface probe, pp. 91-98. In 2002 Breh W. et al, *Field Screening Europe 2001*, Kluwer Academic Publishers.

Site internet de la société GEOPROBE : [www.geoprobe-di.com](http://www.geoprobe-di.com)

## 12 ANNEXE III

# TECHNIQUES NON OPÉRATIONNELLES DE CARACTÉRISATION D'UNE ZONE SOURCE

Les techniques considérées comme non opérationnelles de caractérisation d'une zone source sont présentées ci-après sous forme de fiches.

Ces techniques, encore au stade R&D bien que la plupart d'entre elles comprennent un outil commercialisé, sont les suivantes :

- ◆ méthode dite de l'investigation intégrale
- ◆ couplage d'un pénétromètre à cône avec un spectromètre RAMAN
- ◆ méthodes optiques de réfraction
- ◆ utilisation de traceurs bisolubles (méthode « PITT »)

### FICHE N° 3.1 MÉTHODE DITE DE « L'INVESTIGATION INTÉGRALE »

#### PRINCIPE

Cette méthode est fondée sur l'interprétation d'analyses d'échantillons d'eau prélevés dans des puits en pompage situés en aval hydraulique de la zone source.

Elle a pour objectif de **déterminer la localisation de(s) la(s) zone(s) source(s) et d'estimer l'intégralité du flux de polluant dissous transitant en aval hydraulique**. Par contre, elle ne permet pas de quantifier les saturations et les volumes de phase organique, une large gamme de saturation pouvant générer une même concentration dans l'eau.

La méthode d'investigation intégrale est plus particulièrement adaptée aux contextes hydrogéologiques hétérogènes. En effet, sur des sites où l'extension latérale du panache est faible, l'approche classique consistant en des prélèvements d'eau dans des piézomètres et des analyses ne permet pas toujours d'identifier le panache d'organo-chlorés dissous (Figure 28). Ainsi pour éviter ce biais, cette méthode propose un prélèvement d'eau sur des ouvrages en cours de pompage, le rayon d'action des pompages devant permettre de balayer l'intégralité de la zone d'écoulement du panache (Figure 29).

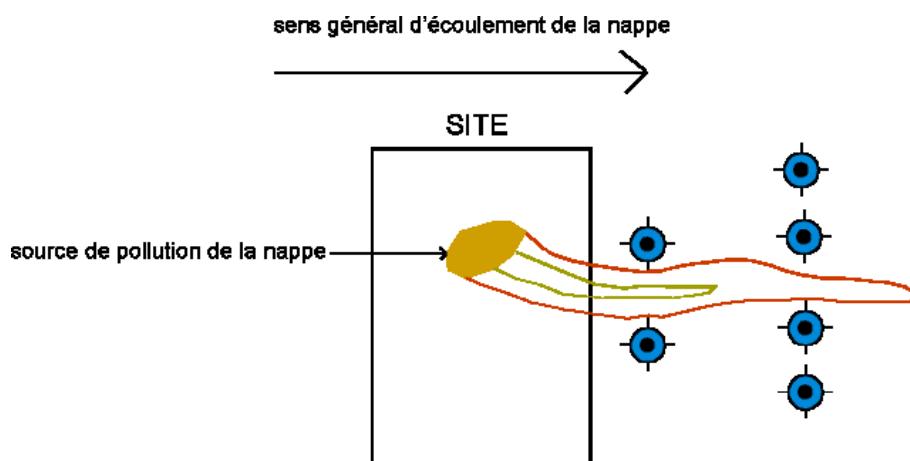


FIGURE 28 - SCHÉMA D'UN RÉSEAU PIÉZOMÉTRIQUE D'OBSERVATION – INVESTIGATION INTÉGRALE

En pratique, la méthode consiste dans une première étape à réaliser de multiples essais de pompage en régime permanent ou transitoire avec des largeurs variables de zone d'appel sur un réseau de puits situés le long de sections transversales à l'aval de la zone source présumée (Figure 29). Au cours de ces essais de pompage, les concentrations en polluants dans l'eau d'exhaure sont régulièrement analysées.

Dans une seconde étape, une modélisation analytique ou numérique est mise en œuvre. Celle-ci consiste à restituer les chroniques de concentrations mesurées en testant différentes localisations et géométries de la zone source (ou des zones sources). Compte tenu de la complexité du calage (restitution de chroniques de concentrations mesurées sur plusieurs puits), celui-ci est effectué à l'aide d'une inversion mathématique des courbes de sortie (concentrations mesurées). Pour la caractérisation des trajectoires, des techniques numériques de type « backtracking » (ou résolution inverse) prenant en compte l'incertitude des paramètres hydrogéologiques sont parfois adoptées (Schwarz et al., 1998).

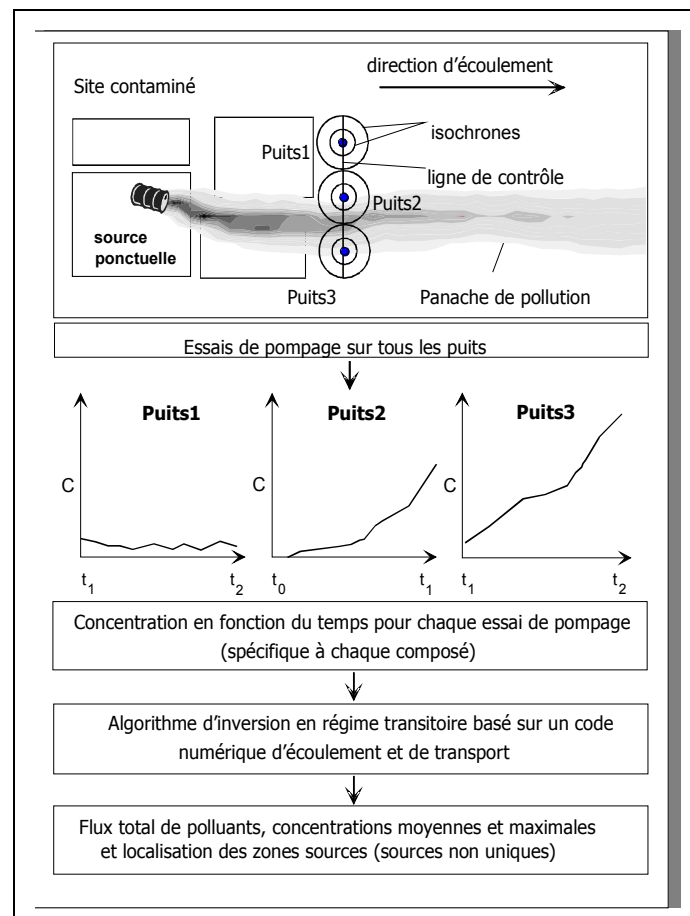


FIGURE 29 - PRINCIPE DE L'APPROCHE « INVESTIGATION INTÉGRALE »

## MISE EN ŒUVRE

### Investigations de terrain :

- ◆ plusieurs puits de pompage implantés en aval de la zone source perpendiculairement à l'écoulement,
- ◆ prélèvements de longue durée (2 à 5 jours avec en début de pompage des intervalles très courts entre 2 prélèvements d'eau, une dizaine de minutes environ) et analyses des polluants constituant la zone source recherchée.

### Traitement des données / interprétation :

- ◆ inversion mathématique (par méthode analytique - cas « radial symétrique » - ou numérique) des courbes de sortie mesurées aux puits de pompages,
- ◆ calcul numérique des trajectoires des polluants en partant de sections transversales de contrôle afin de quantifier les limites des zones source potentielles (algorithme d'inversion).

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Cette méthode a été mise en œuvre sur deux sites en Allemagne ainsi que dans le cadre du projet de recherche européen INCORE « INTEgrated CONcept for Groundwater REmediation » sur 4 sites industriels pollués par des composés organo-chlorés (Milan, Strasbourg, Stuttgart et Graz). Les partenaires du projet INCORE estiment que la méthode d'investigation intégrale est un outil efficace, en particulier sur des sites avec plusieurs zones sources (Ptak et al., 2003, Schäfer et al., 2004). Une étude détaillée portant sur des

simulations numériques a cependant montré les limites de la méthode, notamment lorsque le panache de composés organo-chlorés est caractérisé par un rapport élevé entre le gradient de concentration longitudinal ( $\delta c/\delta x$ ) et le gradient de concentration transversal ( $\delta c/\delta y$ ) (Zeru, 2004 ; Zeru et Schäfer, 2005).

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ méthode permettant formellement de localiser plusieurs zones source,
- ◆ technique permettant d'intercepter de façon fiable des panaches de polluants dissous de largeur limitée,
- ◆ estimation du flux de polluants dissous.

Limitations :

- ◆ faible retour d'expérience (stade de développement R&D),
- ◆ mise en œuvre relativement lourde,
- ◆ haut niveau d'expertise requis pour l'interprétation des données par modélisation numérique.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Holder Th., Teutsch G., Ptak T. , Schwarz T., 1998.** A new approach for source zone characterization : the Neckar Valley study. In : Groundwater Quality : Remediation and Protection (ed. by M. Herbert and K. Kovar) (Proc. GQ'98 Conf., Tübingen, Germany, September 1998). IAHS Publ. No. 250, pp. 49-55.

**Ptak T., Albert L., Bauer S., Bayer-Raich M., Ceccon S., Elsass Ph., Holder T., Kolesar C., Müller D., Padovani C., Rinck G., Schäfer G., Tanda M.G., Teutsch G., Zanini A., 2003.** Integral groundwater investigation. INCORE, Contract No. EVK1-CT-1999-00017, 05/06/2003, 36p.

**Schäfer G., Elsass Ph., Jellali S., Nayagum D., Ptak T., Rinck G., Zeru A., 2004.** Application of the integral pumping test in Strasbourg, IGEA (Ingenieria e GEologia degli Acquiferi – Groundwater Geoengineering) 19, ISSN 1121-9041, 61-72.

**Schwarz R., Ptak T., Holder T., Teutsch G., 1998.** Groundwater risk assessment at contaminated sites: a new investigation approach. Groundwater quality : remediation and protection, IAHS n°250, 68-71.

**Zeru A., 2004.** Investigations numériques sur l'inversion des courbes de concentration issues d'un pompage pour la quantification de la pollution de l'eau souterraine, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 27/9/2004.

**Zeru A., Schäfer G., 2005.** Analysis of groundwater contamination using concentration-time series recorded during an integral pumping test: bias introduced by strong concentration gradients within the plume. Journal of Contaminant Hydrology 81, 106-124.



**FICHE N° 3.2 COUPLAGE PÉNÉTRMÈTRE / SPECTROSCOPIE RAMAN****PRINCIPE**

Cette méthode a été développée aux Etats-Unis pour identifier la présence de polluants sous forme de phase organique.

Elle repose sur la mesure du « spectre Raman » durant la descente d'un pénétromètre dans le sol (profils verticaux en zone non saturée ou saturée). L'effet Raman apparaît quand la lumière et la matière interagissent, résultant de l'addition ou de la soustraction de quanta énergétiques dans la lumière diffusée. Le spectre Raman d'un composé est unique.

A partir de la mesure semi-continue du spectre Raman de chacun des composés au contact pénétromètre/sol, **le résultat fourni est l'absence ou la présence de polluant sous forme de phase organique.**

La spectroscopie Raman ne permet pas de s'affranchir des pics de fluorescence induits par différents composés autres que les composés recherchés. Pour minimiser le bruit de fond éventuel dû à la fluorescence (hydrocarbures pétroliers, ...), Rossabi et al. (2000) suggèrent d'utiliser une source monochromatique (laser) avec une longueur d'onde assez importante.

**MISE EN ŒUVRE****Investigations de terrain :**

- ◆ pénétromètre couplé à un spectromètre Raman

**Traitement des données / interprétation :**

- ◆ pas d'information explicite disponible.

**RETOUR D'EXPÉRIENCE**

Cette méthode a été mise en œuvre aux Etats-Unis sur un nombre restreint de sites, les composés testés étant le TCE et le PCE : Jacksonville en Floride (DOE<sup>16</sup>, 1999), Cape Canaveral Air Station (DOE, 1998), Savannah River Site (321-Marea, 3-area, ...), Aiken (DOE, 1998) et Oak Ridge National Laboratory (DOE, 1998). L'OST<sup>17</sup> conduit par ailleurs actuellement un programme de validation de cette méthode à l'aide d'autres types de mesures (LIF – Laser Induced Fluorescence - en particulier).

Parmi les études les mieux documentées, citons Rossabi et al. (2000) qui ont appliqué cette méthode sur deux sites du DOE (Savannah River Site) en utilisant un laser infrarouge de longueur d'onde 785 nm. Les spectres de référence du PCE et du TCE ont préalablement été acquis.

Après analyse des spectres Raman à différentes profondeurs, des prélèvements d'échantillons de sols ont été analysés en laboratoire (méthode CG/FID). La comparaison des spectres Raman et des mesures montre une assez bonne corrélation entre les deux signaux (Figure 30).

Le seuil de détection n'est pas défini a priori, car il dépend de la probabilité d'apparition des gouttelettes de phase organique sur la fenêtre optique. Par ailleurs, les auteurs mentionnent l'importance de la durée du temps d'acquisition sur la qualité des résultats.

<sup>16</sup> Department of Energy, United States

<sup>17</sup> Office of Science Technology, United States

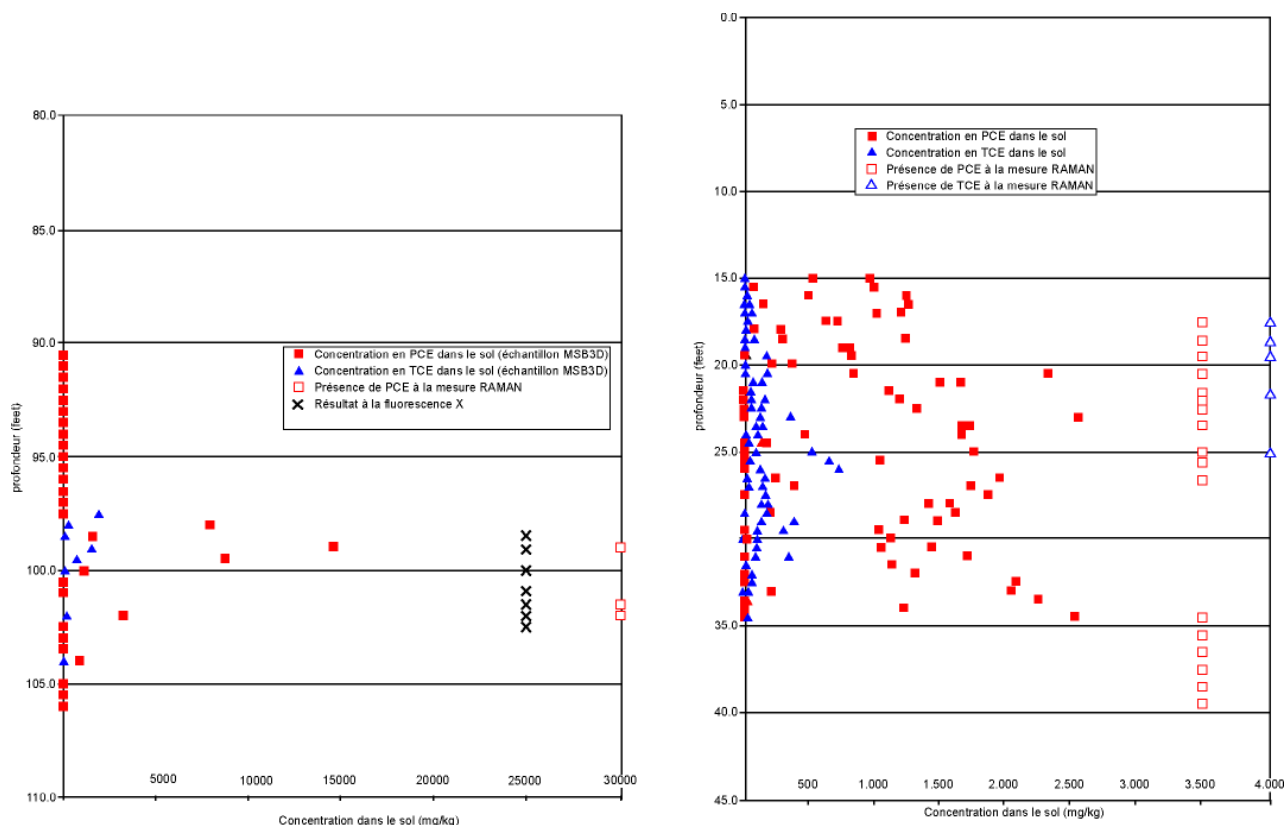


FIGURE 30 - CORRÉLATIONS ENTRE SPECTRE RAMAN ET CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LES SOLS (ROSSABI ET AL., 2000)

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- mesure en continu,
- spectre Raman spécifique de chaque composé.

Limitations :

- la méthode est uniquement qualitative : absence/présence de phase organique (pas de relation permettant de relier l'intensité du pic à la concentration de polluants dans les sols),
- stade de développement R&D. Afin d'être utilisée de façon opérationnelle, la spectrométrie Raman nécessite des études complémentaires de validation et d'amélioration (composés détectés, temps d'enregistrement, longueurs d'onde choisies pour minimiser les interférences dues à la fluorescence, ...).

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

Rossabi J., Riha B.D., Haas J.W., Eddy-Dilek C.A., Lustig Kreeger A.G., Carrabba M., Hyde W.K., Bello J., 2000. Fields tests of a DNAPL characterization system using cone penetrometer based Raman Spectroscopy. *GWMR*, Fall 2000, 72-81.

## FICHE N° 3.3 MESURES OPTIQUES DE RÉFRACTION (FIBRES OPTIQUES)

### PRINCIPE

Une fibre optique est constituée d'un cœur entouré d'une gaine. Le cœur de la fibre a un indice de réfraction légèrement plus élevé que la gaine et peut donc confiner le signal lumineux qui se trouve entièrement réfléchi de multiples fois à l'interface entre les deux matériaux (en raison du phénomène de réflexion totale). Le signal lumineux se propage jusqu'à l'extrémité de la fibre optique sans perte.

### MISE EN ŒUVRE

Pour détecter la présence ou l'absence d'une phase organique dans un sol pollué, il est nécessaire de retirer la gaine sur quelques centimètres à l'extrémité de la fibre pour que le signal lumineux puisse être réfracté par la phase organique qui est dès lors en contact avec le cœur de la fibre. La réfraction du signal (diminution de son intensité) dépend de l'indice de réfraction de la phase en contact avec le cœur.

En théorie, il est possible de reconnaître la nature de la phase en contact (air, eau ou phase organique) selon le taux de restitution du signal. Cela nécessite cependant un calage préalable des signaux restitués sous des conditions connues.

Les fibres optiques développées par VEGAS (Université de Stuttgart, Allemagne) présentent une surface réfléchissante (« miroir ») en une extrémité de la fibre qui permet de renvoyer le signal lumineux au module de génération (équipé d'un séparateur de rayon lumineux) et de traitement du signal qui a, de fait, une double fonction : générer le signal lumineux à l'entrée de la fibre et lire le « signal atténué » renvoyé en sortie.

#### Investigations de terrain :

- réalisation d'un trou de forage avec un tubage provisoire, insertion de la fibre optique dans le tubage puis retrait du tubage, sur toute ou partie de la profondeur, pour que la matrice poreuse reprenne sa place autour de la sonde (ou de son extrémité seulement),
- ce protocole de mise en place doit être réalisé de façon contrôlée (en vue de limiter les perturbations du milieu poreux initial) et dans des terrains relativement meubles (fragilité de la sonde).

### RETOURS D'EXPÉRIENCE

#### Mise en œuvre dans le cadre du programme MACAOH

Les fibres optiques développées par VEGAS ont été mises en œuvre sur le bassin SCERES de l'IMFS/IFARE (cf. rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution.

Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg ») en vue de suivre la migration d'une phase organique (mélange TCE/PCE) dans le bassin et d'estimer l'étendue de la zone source ainsi générée.

Pour protéger les fibres lors de leur enfouissement dans le milieu poreux (faible diamètre de l'ordre de 1,8 mm), elles ont été enveloppées dans des tubes en inox rigides de 2 m de longueur et de diamètre 6/3 mm (extérieur/intérieur). L'ensemble « sonde et tube inox » a ensuite été introduit dans le bassin par le biais de pré-trous. Huit capteurs ont été placés à quatre profondeurs (0,85 m ; 1 m ; 1,35 m ; 1,50 m) au droit et en limite de la zone de déversement.

Lors de ces essais, une seule fibre a régulièrement détecté la présence (de façon transitoire) d'une phase organique. L'absence de détection de phase organique sur les autres fibres s'explique par une migration très hétérogène de la phase organique (digitations visqueuses) et par une zone d'investigation très limitée de la fibre optique (de l'ordre de quelques millimètres).

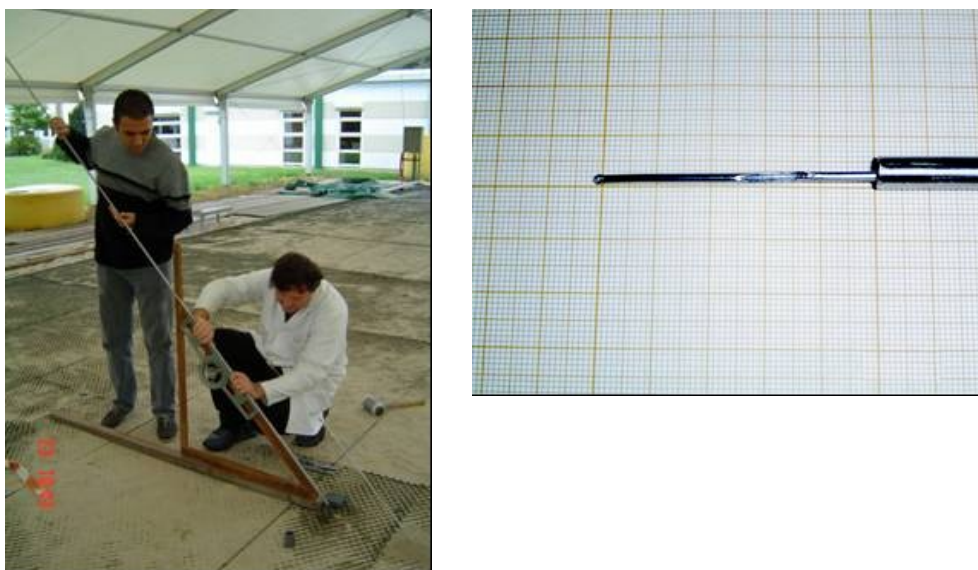


FIGURE 31 - INSTALLATION DE LA FIBRE OPTIQUE SUR LE BASSIN SCERES DE L'IMFS/IFARE (SOURCE : MACAOH)

#### AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ mise en œuvre rapide, légère et peu coûteuse (pénétrömètre manuel),
- ◆ information disponible en temps réel.

Limitations :

- ◆ zone d'investigation très limitée (probablement quelques millimètres autour de la fibre optique),
- ◆ fragilité de la fibre optique lors de son enfouissement dans le milieu poreux.

#### DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Batereau K., Müller M., Klaas N., Barczewski B., 2004.** Innovative Field Screening Tools for a Reliable and Cost-effective Site Characterization. EPP Publications, Land Contamination & Reclamation, Volume 12, Number 2, pp. 115-125.

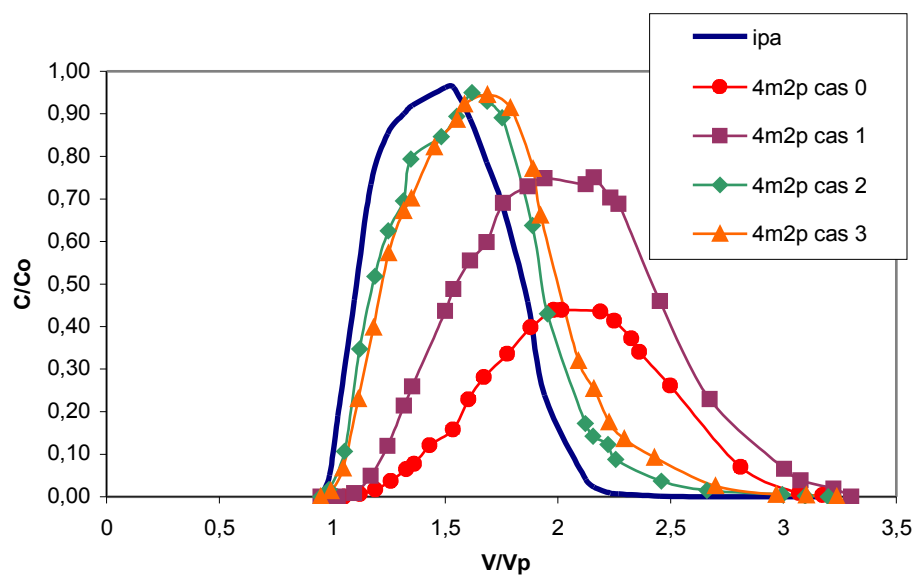
**Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006.** Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), 262 p.

## FICHE N° 3.4 TRACEURS BISOLUBLES (MÉTHODE « PITT »)

### PRINCIPE

Les tests utilisant les traceurs bisolubles pour caractériser une zone source, appelés communément **PITT (Partitioning Interwell Tracer Test)**, sont une adaptation et une extension de plusieurs méthodes relevant de l'ingénierie pétrolière où ils sont utilisés depuis les années 1970 pour caractériser les huiles dans les réservoirs (Allison et al., 1991 ; Tang, 1992).

La méthode consiste à injecter simultanément, sous forme d'une impulsion, plusieurs traceurs dans un ou plusieurs puits d'injection, et à mesurer leur concentration dans un ou plusieurs puits de pompage. Les puits d'injection et d'observation sont idéalement placés de part et d'autre de la zone source. Le mélange de traceurs, dont les coefficients de partage eau / phase organique sont différents, contient un traceur idéal (traceur de l'eau, réputé non réactif avec le polluant) et au moins un traceur réactif à coefficient de partage donné (le traceur bisoluble). Le traceur idéal fait cavalier seul dans la phase aqueuse mobile, c'est à dire que son temps de séjour n'est pas influencé par la présence du polluant sous forme de phase organique, mais seulement par le débit d'eau et le volume traversé. Le traceur réactif se distribue par contre entre la phase mobile (eau) et la phase immobile (phase organique) lorsqu'il se déplace le long des lignes de courant et est retardé proportionnellement à la fraction de temps passée dans la phase immobile (Figure 32). La comparaison en sortie des courbes de concentration du traceur idéal et du traceur réactif fournit le facteur de retard du traceur réactif, lequel permet d'estimer la **saturation moyenne en phase organique dans le domaine exploré entre l'injection et le pompage et donc le volume de phase organique**.



Légende : C : concentration mesurée à l'instant t en sortie de colonne,  
 Co : concentration initiale de la solution injectée en entrée de colonne  
 V : volume total d'eau ayant balayé le milieu poreux contenu dans la colonne à l'instant t  
 Vp : volume de pore participant à l'écoulement d'eau dans la colonne  
 ipa : isopropanol, traceur idéal  
 4m2p : 4-méthyl-2-pentanol, traceur bisoluble

**FIGURE 32 - EXEMPLE DE COURBES DE SORTIE DES TRACEURS BISOLUBLES – ESSAIS RÉALISÉS AVEC DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS DE VOLUME TOTAL ET DE DISTRIBUTION DE LA PHASE ORGANIQUE (TCE) DANS UNE COLONNE DE MILIEU POREUX (SOURCE : MACAOH)**

## MISE EN ŒUVRE

### Investigations de terrain :

- ◆ caractérisation approfondie du site préalable à la réalisation du PITT,
- ◆ essai PITT sur site, nécessitant au moins un puits d'injection, un puits de pompage et plusieurs piézomètres de contrôle intermédiaires. Le dispositif hydraulique injection/pompage est parfois de type « five spot » (1 puits d'injection central et 4 puits de pompage périphérique). Si la surface présumée de la zone source est importante, un découpage du site en plusieurs zones de quelques dizaines de mètres carrés est nécessaire, avec la réalisation d'un PITT sur chacune des zones.

### Traitement des données / interprétation :

- ◆ études de dimensionnement au laboratoire, avec sélection des traceurs et modélisation numérique
- ◆ interprétation du PITT, souvent à l'aide d'une modélisation numérique.

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

### Données bibliographiques

Les expériences menées sur site industriel sont en nombre limité. L'objectif de la mise en œuvre d'un PITT est le plus souvent la caractérisation de la zone source (saturation et volume) avant et après traitement pour estimer la performance d'une dépollution (le plus souvent par lessivage tensio-activé, le même dispositif d'injection/pompage étant ainsi utilisé pour les tests PITT et la dépollution) et plus rarement la seule caractérisation de la zone source.

La plupart des essais PITT ont été menés et/ou interprétés par les sociétés Duke Engineering and Services (DE&S) et INTERA, en lien avec l'Université du Texas (lequel détient plusieurs brevets sur le PITT). Le premier PITT en zone saturée a été réalisé en 1994 par DE&S sur le site AFB de Hill, Utah (Annable et al., 1998), alors que le premier PITT en zone non saturée date de 1999 (Mariner et al., 1999).

Des expériences sur colonne de laboratoire ont montré que cette méthode donnait une bonne estimation des saturations résiduelles à la fois en conditions saturées (Jin et al., 1995 ; Wilson et Mackay, 1995) et non saturées (Whitley et al., 1999).

### Essais menés dans le cadre du programme MACAOH

Les essais menés dans le cadre du programme MACAOH ont été réalisés à deux échelles différentes (cf. rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg ») :

- ◆ essais en colonne (1D) : tests de différentes configurations de zone source (volume et distribution, Figure 32), incidence de la vitesse, test de plusieurs traceurs bisolubles ... ,
- ◆ essais dans le site contrôlé SCERES (3D) : 1 puits d'injection, 1 puits de pompage et plusieurs piézomètres d'observation de part et d'autre de la source en TCE (déversement initial de 5,2 litres, saturation moyenne initiale 1,1%), avec des saturations en phase organique variant entre 0,01 et 0,36% au moment de la réalisation du PITT (valeurs issues des prélèvements de sols).

Les conclusions issues de ces essais sont les suivantes :

- ◆ concernant les essais menés en colonne :
  - lorsque la distribution de la phase organique est homogène sur toute la colonne, la technique du PITT a permis d'obtenir un volume proche du volume réel de polluant présent dans la colonne (écart de 2 à 10 %). L'écart devient par contre nettement plus important pour des imprégnations partielles de la colonne par le TCE ;
  - le traçage bisoluble n'a pas permis d'obtenir une estimation satisfaisante de la saturation en polluant. L'écart est de l'ordre de 15 à 40 % même pour une distribution homogène et peut atteindre plus de 80 % pour une distribution hétérogène ;

- ◆ concernant les essais menés sur le site contrôlé SCERES :
  - la méthode du traçage bisoluble est envisageable lorsqu'il s'agit de quantifier localement la saturation en phase organique dans la zone source (prélèvements locaux qui concernent uniquement une partie de la zone source où le flux de traceurs a balayé le polluant). Les valeurs de saturation obtenues sur les points de contrôle intermédiaires placés entre les puits d'injection et de pompage sont très proches des valeurs calculées (< 5%) ;
  - la méthode du traçage bisoluble interprétée de façon globale à l'aide des courbes de sortie relevées au puits de pompage a montré ses limites pour évaluer la saturation et le volume de phase organique en raison du mélange de flux de traceurs entraînant une surestimation du volume de polluant (facteur 2) et une forte sous-estimation de la saturation en polluant (facteur 25),
- ◆ dans les deux types d'essais, l'1-octanol, bien qu'il soit réputé bien adapté pour détecter de très faibles saturations en phase organique, ne semble pas approprié pour la caractérisation d'une zone source (longue traînée de fin de courbe, sensibilité à la rétention par le milieu traversé, dégradation potentielle dans le milieu poreux).

Compte tenu des limitations mises en évidence lors des différents essais en colonne et sur le bassin SCERES, il a été décidé de ne pas tester la méthode PITT sur les sites industriels du programme MACAOH.

### Synthèse

Si le concept du PITT est séduisant, sa mise en œuvre sur un site industriel exige au préalable une caractérisation approfondie du site (sondages carottés avec de nombreux prélèvements multi-niveaux de sols, cartographie de la surface du substratum, traçage non réactif, ...) et des tests en laboratoire pour valider les caractéristiques du PITT (sélection des traceurs, modélisation numérique de dimensionnement du PITT, ...).

Concernant la comparaison du PITT avec des méthodes directes (prélèvement et analyse de sols), les seuls travaux disponibles à notre connaissance (autres que ceux du programme MACAOH) sont ceux de Meinardus et al. (2002), lesquels montrent des résultats cohérents :

- ◆ réalisation de 15 sondages carottés avec prélèvement de 227 échantillons de sols (espacement vertical tous les 15 cm), avec analyses en laboratoire (TCE), interprétation des concentrations et estimation du volume :  $74 \pm 48$  L,
- ◆ interprétation du PITT, avec un volume estimé de  $79 \pm 27$  L (saturation comprise entre 0,03 et 7%, surface d'investigation  $28 \text{ m}^2$ , profondeur 5 m).

### AVANTAGES – LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ le PITT est une méthode qui permet *théoriquement* d'estimer la saturation moyenne en phase organique sur un grand volume de milieu poreux (distance puits d'injection / puits de pompage de l'ordre de la dizaine de mètres) à la différence des méthodes classiques d'échantillonnage de sols dans lesquelles l'échantillon est représentatif de conditions locales autour du point de prélèvement (quelques dizaines de grammes de sols).

Limitations :

- ◆ caractérisation approfondie préalable au PITT. Cette méthode n'est donc pas une alternative à celles fondées sur des analyses de sols ou d'eau, mais vient en complément de ces deux méthodes,
- ◆ grande complexité opérationnelle de la méthode, nécessité de maîtriser un grand nombre de compétences techniques très diverses,
- ◆ nombreuses incertitudes associées à l'interprétation des résultats : sous-estimation fréquente des saturations lorsque la répartition de la phase organique est hétérogène, ce qui est souvent le cas des pollutions sur site industriel (présence de « flaques », flux contournant la phase organique, ...), cinétiques de partage, mécanismes de biodégradation de certains traceurs réactifs, ...

- au-dessous d'un seuil limite de saturation qui est fonction de chaque contexte, la méthode n'est plus applicable

#### DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

- Allison S.B., Pope G.A., Sepehrnoori K., 1991.** Analysis of field tracers for reservoir description. *J. Pet. Sci. Eng.*, 5 : 173.
- Annable M.D., Jawitz J.W., Rao P.S.C., Dai D.P., Kim H., Wood A.L., 1998.** Field evaluation of interfacial and partitioning tracers for characterization of effective NAPL-water contact areas. *Ground Water*, 36(3) : 495-502
- Annable M.D., Rao P.S.C., Hatfield K., Graham W.D., Wood A.L., Enfield C.G., 1998.** Use of partitioning tracers for measuring residual NAPL : results from a field-scale test. *Journal of Environ. Eng.*, 124 (6) : 498-503
- Brusseau M.L., 1992.** Rate limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid. *Water Resources Research*, 28(1): 33-45.
- Jin M., Delshad M., Dwarakanath V., McKinney D.C., Pope G.A., Sepehrnoori K., Tilburg C., 1995.** Partitioning Tracer Test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resour. Res.*, 31(5): 1201-1211.
- Mariner P.E., Jin M., Studer J.E., Pope G.A., 1999.** The first vadose zone partitioning interwell tracer test for nonaqueous phase liquid and water residual. *Environ. Sci. Technol.*, 33 : 2825-2828.
- Meinardus H.W., Dwarakanath V., Ewing J., Hirasaki G.J., Jackson R.E., Jin M., Ginn J.S., Londergan J.T., Miller C.A., Pope G.A., 2002.** Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54 (2002), 173-193.
- Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006.** Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), 262 p.
- Tang J.S., 1992.** Interwell tracer test to determine residual oil saturation to water flood at Judy Creek BHL « A » Pool. *J. Can. Pet. Technol.*, 31(8) : 61.
- Whitley G.A., McKinney D.C., Pope G.A., Rouse B.A., Deeds N.E., 1999.** Contaminated vadose zone characterization using partitioning gas tracers. *J. Environ. Eng.*, 125 : 574-582.
- Wilson R.D., Mackay D.M., 1995.** Direct detection of residual non aqueous phase liquid in the saturated zone using SF6 as a partitioning tracer. *Environ. Sci. Technol.*, 29 : 1255-1258.



## ANNEXE IV

# DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE

## FICHE N° 4.1 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE EN CAS DE PRÉSENCE DE PHASE ORGANIQUE MOBILE

La présence de phase organique mobile est une situation rarement rencontrée sur les sites pollués par des composés organo-chlorés aliphatiques.

Elle nécessite à la fois des concentrations très élevées (supérieures à la saturation résiduelle) et un piézomètre judicieusement crépiné, généralement quelques décimètres en-dessous de l'interface aquifère/substratum sur lequel la phase organique vient s'accumuler (Figure 1).

### PROTOCOLE

La présence éventuelle d'une phase organique mobile dans un piézomètre est recherchée à l'aide d'une sonde à interface spécifique de composés plus denses que l'eau.

En cas de présence d'une phase organique mobile, le prélèvement de celle-ci peut être effectué selon deux méthodes :

- à l'aide d'une pompe immergée placée en fond de piézomètre, le prélèvement se faisant sans renouvellement des fluides (phase organique, eau) et avec un débit faible pour limiter le mélange de la phase organique avec de l'eau de nappe ;
- à l'aide d'un préleveur à messageur ouvert dans la phase organique (cf. fiche 7.1 en annexe VII).

La phase organique est récupérée après décantation et filtration des fluides prélevés.

Il est recommandé l'échantillonnage de 20 à 40 ml de phase organique dans un flacon en verre de 40 ml, avec conservation à l'obscurité, avant analyse en laboratoire.

Le protocole analytique préconisé au laboratoire est le suivant :

- injection directe de 1 µl,
- analyse CG/MS (ou CG/ECD, voir CG/FID).

### INTERPRÉTATION

Le résultat fourni par le laboratoire est la proportion de chacun des composés dans le mélange, exprimé généralement en fraction massique ou parfois en fraction molaire. L'équation (11) permet de passer d'une grandeur à l'autre.

$$x_{o,i} = \frac{MW_o}{MW_i} \omega_{o,i} \quad (11)$$

$x_{o,i}$	fraction molaire du composé $i$ dans la phase organique [-]
$\omega_{o,i}$	fraction massique du composé $i$ dans la phase organique [-]
$MW_o$	masse molaire du mélange (phase organique) [M.mole <sup>-1</sup> ]
$MW_i$	masse molaire du composé $i$ [M.mole <sup>-1</sup> ]

La masse molaire du mélange, qui est constitué de  $n$  composés, est fournie par l'analyse en laboratoire ou calculée à partir de l'une des deux équations suivantes :

$$MW_o = \sum_{i=1}^n x_{o,i} MW_i \quad \frac{1}{MW_o} = \sum_{i=1}^n \frac{\omega_{o,i}}{MW_i} \quad (12)$$

$x_{o,i}$	fraction molaire du composé $i$ dans la phase organique [-]
$\omega_{o,i}$	fraction massique du composé $i$ dans la phase organique [-]
$MW_o$	masse molaire du mélange (phase organique) [M.mole <sup>-1</sup> ]
$MW_i$	masse molaire du composé $i$ [M.mole <sup>-1</sup> ]

Du fait d'un possible mélange de la phase organique et de l'eau de nappe, la phase organique analysée peut contenir des métabolites de dégradation en plus des composés primaires recherchés. L'interprétation des données ne prendra pas en compte ces métabolites qui ne sont formellement pas présents dans la phase organique.

Dans l'hypothèse où la présence d'une phase organique mobile est détectée sur plusieurs piézomètres, une analyse en laboratoire de plusieurs échantillons permettra de vérifier que les fractions molaires sont homogènes. A défaut, la variabilité de la composition pourra être interprétée par la présence de plusieurs zones sources différentes ou par des processus de dissolution agissant avec des cinétiques différentes selon les piézomètres.

## EXEMPLE

Composés	Composition en fraction massique (rendu d'analyse), $\omega$ [-]	Masse molaire de chaque composé, $MW_i$ [g/mol]	Composition en fraction molaire (calculée), $x_i$ [-]
PCE	71,75%	165,8	<b>66,77%</b>
TCE	27,73%	131,4	<b>32,58%</b>
1,1,1-TCA	0,190%	133,4	0,220%
TOLUENE	0,111%	92,13	0,186%
CIS-DCE	0,086%	96,94	0,137%
1,1,1,2-TCA	0,023%	167,9	0,021%
M-XYLENE	0,017%	106,2	0,024%
ETHYL-BENZENE	0,011%	106,2	0,016%
1,2,4-TRIMETHYLBENZNE	0,007%	120,2	0,009%
O-XYLENE	0,007%	106,2	0,010%
DCM	0,007%	84,93	0,012%
1,1-DCE	0,005%	96,94	0,008%
TRANS-DCE	0,002%	96,94	0,003%
P-XYLENE	0,002%	106,2	0,002%
TETRACHLORURE DE CARBONE	0,001%	153,8	0,001%
CV	0,001%	62,50	0,003%
CHLOROFORME	0,001%	119,4	0,001%
<b>SOMME</b>	<b>99,945%</b>		

La masse molaire de cette phase organique (en ne retenant que PCE et TCE) est de 155,4 g/mol.

**TABLEAU 18 - ANALYSE DE LA PHASE ORGANIQUE PRÉLEVÉE EN FOND DE PIÉZOMÈTRE (SOURCE : MACAOH)**

Il apparaît dans cet exemple la présence de 2 composés primaires dans la phase organique, le PCE et le TCE (mélange 67/33%).

La présence des autres composés peut être interprétée de deux manières :

- ils sont effectivement présents dans la phase organique en tant que composés primaires mais il n'est pas possible de le vérifier compte tenu de leur trop faible fraction molaire dans le mélange (le 1,1,1-TCA et le toluène en sont des exemples),
- ils apparaissent dans l'analyse de la phase organique du fait d'un mélange avec la phase aqueuse prélevée conjointement (les métabolites de biodégradation tels que le Cis-DCE et le CV en sont des exemples).

## FICHE N° 4.2 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE EN CAS D'ABSENCE DE PHASE ORGANIQUE MOBILE

L'absence de phase organique mobile est la situation la plus fréquemment rencontrée sur les sites pollués par des composés organo-chlorés aliphatiques.

Cette situation n'exclue pas la présence de polluant sous forme de phase organique, mais elle implique une saturation inférieure à la saturation résiduelle ou un piézomètre non crépiné au droit de la phase organique mobile.

### PROTOCOLE

Le protocole d'échantillonnage est identique à celui préconisé pour les analyses de sols (cf. § 4.2) : échantillonnage de 20 à 50 g de sol dans un emporte-pièce, extraction méthanolique sur site, puis analyse en laboratoire, généralement en HS/CG/SM.

En d'autres termes, **il ne nécessite pas d'autres analyses en laboratoire que celles exigées pour déterminer les volumes de la zone source et de la phase organique (méthode n°1).**

### INTERPRÉTATION

Le bordereau analytique du laboratoire fournit la concentration d'un ou plusieurs composés organo-chlorés aliphatiques, exprimée généralement en mg/kg de matières sèches.

Les composés peuvent être des composés primaires, mais également des métabolites de dégradation (par exemple le cis-DCE ou le CV pour les chloroéthènes) qui sont réputés être présents uniquement dans l'eau et non dans la phase organique.

Par ailleurs, l'analyse portant sur le milieu poreux, celui-ci contient formellement principalement de la phase organique, mais également de la phase dissoute, de la phase adsorbée ainsi que de la phase gazeuse si l'échantillon est prélevé dans la zone non saturée.

#### Situation 1 : concentrations élevées en polluants dans les sols (> 1 g/kg MS)

Dans cette situation, la fraction massique de chaque composé dans la matrice solide, calculée comme étant le quotient de la concentration massique du composé considéré sur la somme des concentrations massiques des composés présents en fortes concentrations dans l'échantillon, peut être assimilée à la fraction massique du composé qui serait présent dans la phase organique (masse dans les phases aqueuse, gazeuse et adsorbée négligées).

Ainsi, la concentration de chaque composé primaire est traduite en fraction massique par la relation :

$$\omega_{o,i} \approx C_{t,i} / \sum_{i=1}^n C_{t,i} \quad (13)$$

$\omega_{o,i}$  fraction massique du composé  $i$  [-]

$C_{t,i}$  concentration massique du composé  $i$  dans la matrice solide (somme dans toutes les phases, concentration rendue par l'analyse) [-]

$n$  nombre de composés présents dans les sols en concentrations suffisantes pour être présents dans la phase organique

Les équations (11) et (12) permettent ensuite de calculer les fractions molaires des composés de la phase organique et la masse molaire de la phase organique.

## Situation 2 : concentrations faibles en polluants dans les sols

Lorsque les concentrations dans les sols sont faibles, la composition de la phase organique présente peut être calculée à partir des concentrations dans les sols et des caractéristiques des terrains (porosité, teneur en carbone organique, teneur en eau ou en gaz) à l'aide des lois d'équilibre classiques entre les 4 phases potentiellement présentes dans l'échantillon (phases aqueuse, solide, organique et éventuellement gazeuse, cf. § 4.3).

Mentionnons, pour les deux situations, que la fraction molaire (ou massique) peut être différente selon les échantillons analysés, du fait de cinétiques de dissolution variables dans l'espace.

### EXEMPLE

Dans cet exemple (Figure 33), la composition de la phase organique constituée par un mélange PCE/TCE est estimée à partir des deux échantillons les plus fortement pollués, qui sont localisés en fond d'aquifère :

● échantillon localisé à 22,85 m NGF

- $C_{TCE} = 2400$  mg/kg et  $C_{PCE} = 7400$  mg/kg
- $\omega_{TCE} = 24\%$  et  $\omega_{PCE} = 76\%$
- soit  $x_{TCE} = 29\%$  et  $x_{PCE} = 71\%$  (pour une masse molaire de 155,8 g/mol)

● échantillon localisé à 22,50 m NGF

- $C_{TCE} = 440$  mg/kg et  $C_{PCE} = 2200$  mg/kg
- $\omega_{TCE} = 17\%$  et  $\omega_{PCE} = 83\%$
- soit  $x_{TCE} = 20\%$  et  $x_{PCE} = 80\%$  (pour une masse molaire de 158,9 g/mol)

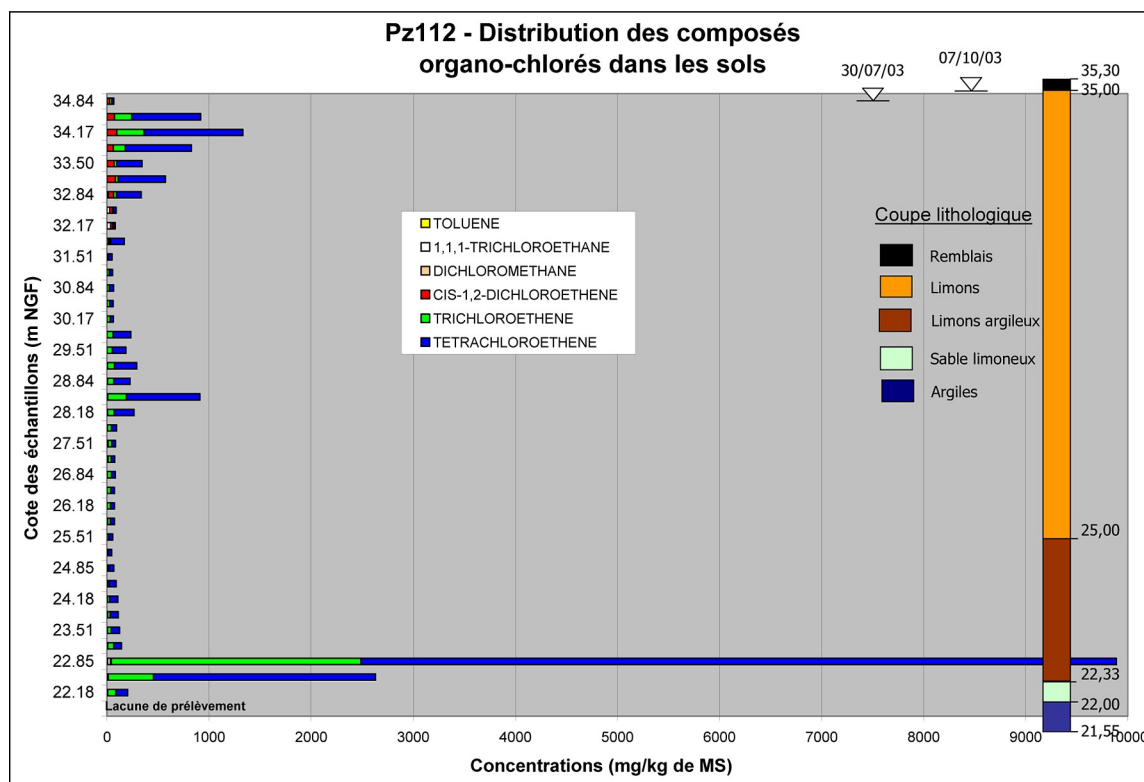


FIGURE 33 - DISTRIBUTION VERTICALE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LES SOLS (SOURCE : MACAOH)

## ANNEXE V

# TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENT D'EAU INTERSTITIELLE À L'AVANCEMENT

Les dispositifs de prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement font l'objet de nombreux travaux de Recherche & Développement.

Un document récent publié par l'USEPA recense les différents outils disponibles dans le commerce aux Etats-Unis (outils non spécifiques aux composés organo-chlorés) :

**USEPA, 2005.** Groundwater Sampling and Monitoring with Direct Push technologies. Office of Solid Waste and Emergency Response n°9200.1-51, Washington DC, EPA 540/R-04/005, 78 p.

**FICHE N° 5.1 WATERLOO GROUND WATER PROFILER****DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR**

Cet échantillonneur a été développé par l'équipe de J. Cherry au Groundwater Institute of the University of Waterloo (Canada) au milieu des années 1990 (Pitkin et al. 1999).

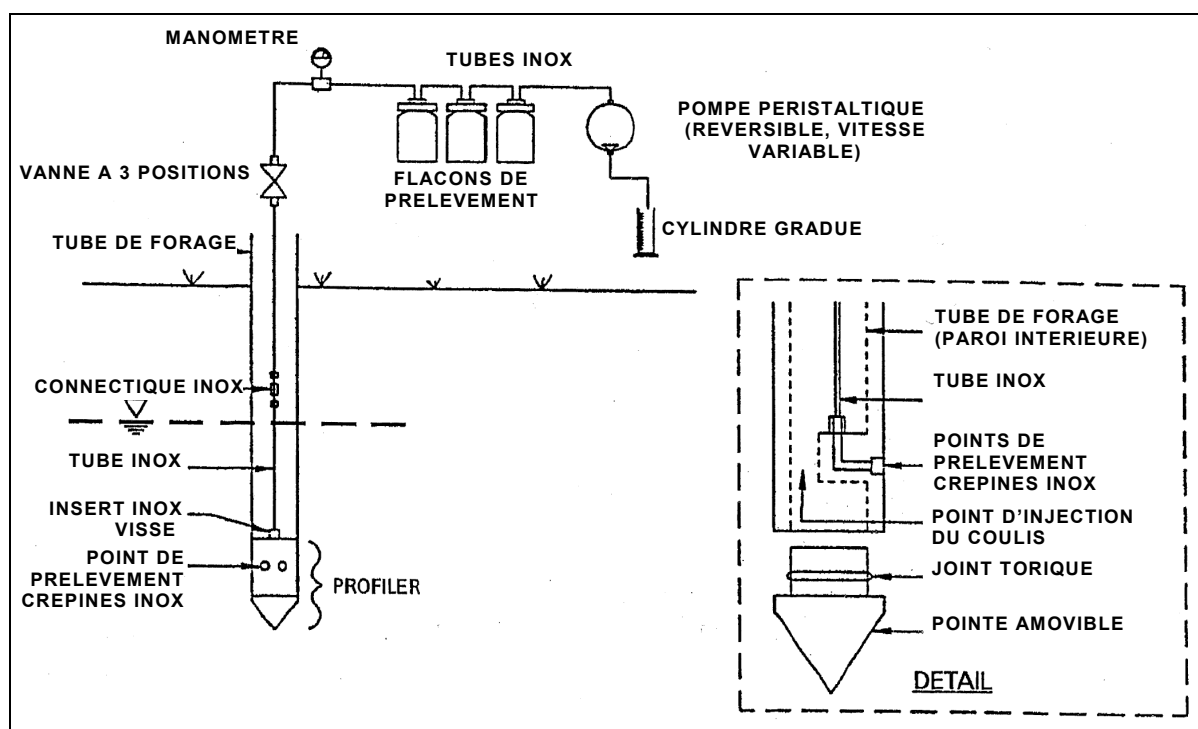
Développé dans un cadre R&D, cet échantillonneur n'est **pas disponible commercialement**.

Precision Sampling Inc., une entreprise américaine, propose ses services pour la mise en œuvre d'un outil directement développé sur la base du Waterloo Ground Water Profiler.

**PRINCIPE ET DESCRIPTION**

Cet échantillonneur permet le **prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement lors de la foration** dans l'aquifère.

Le préleveur est constitué d'une pointe profilée en inox, située à l'extrémité d'un train de tiges de forage et munie latéralement d'une partie crépinée pour le prélèvement d'eau. Le port de prélèvement est relié à une ligne (inox ou téflon) qui permet l'acheminement de l'eau jusqu'aux flacons de prélèvement et à la pompe péristaltique montés en série. La pointe pénétrante est descendue dans les terrains à l'aide d'une machine de forage et le prélèvement d'eau se fait à l'avancement après purge pour renouveler l'eau en contact direct avec la pointe et la colonne d'eau dans la ligne de prélèvement (Figure 34). La pointe est amovible ce qui permet l'injection d'un coulis lors du rebouchage du trou de forage est nécessaire.



**FIGURE 34 - PRINCIPE DU WATERLOO GROUND WATER PROFILER (SOURCE : PITKIN ET AL., 1999)**

La présence d'une pompe à vide placée en aval des flacons de prélèvement empêche le dégazage des composés volatils. La pointe fait 4,5 cm de diamètre et le port de prélèvement fait 4 mm de diamètre. Le montage (train de tige et ligne de prélèvement) a été expérimenté jusqu'à 30 m de profondeur.

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Pitkin et al. (1999) ont mis en œuvre cet échantillonneur pour le prélèvement de composés organo-chlorés aliphatiques (PCE, TCE, Cis-DCE et CV) sur 6 sites ayant des lithologies s'étalant des sables et graviers ( $K \# 10^{-3}$  à  $10^{-4}$  m/s) aux limons sableux à argileux ( $K \# 10^{-5}$  à  $10^{-7}$  m/s). Les concentrations dans la nappe varient entre 100 et 100 000  $\mu\text{g/l}$  selon les sites et les points de mesure, avec des variations de 2 à 3 ordres de grandeurs en l'espace de 1 à 2 m (Figure 35).

Les auteurs précisent que la technique de prélèvement d'eau à l'avancement ne génère que très peu de contamination croisée d'un échantillon à l'autre (maximum 20  $\mu\text{g/l}$  pour un échantillon présentant une concentration de 10 000 à 100 000  $\mu\text{g/l}$ ).

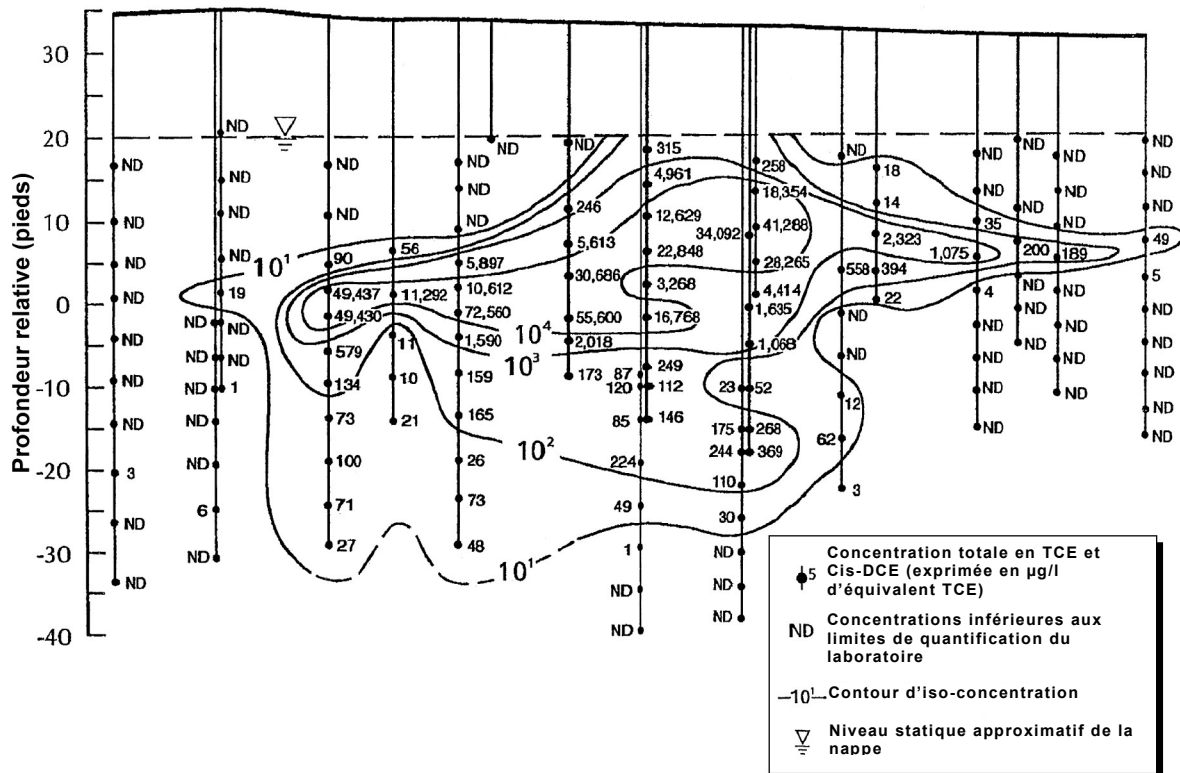


FIGURE 35 – ISO-CONCENTRATIONS DÉTERMINÉES À PARTIR DES CONCENTRATIONS EN ÉQUIVALENT TCE DANS L'EAU INTERSTITIELLE (SOURCE : PITKIN ET AL., 1999)

Einarson et al. (1999) ont mis en œuvre ce dispositif pour déterminer les concentrations en MTBE et en accepteurs d'électrons dans la nappe. Ils indiquent que les profils en composés dissous sont similaires à ceux rendus par le CMT (cf. fiche 6.2, Figure 44) installé dans un trou de forage voisin. Il semble cependant que la mise en œuvre de l'outil soit rendue difficile par la multiplication des étapes de remontée/nettoyage/descente de la tête du fait de la présence de matériaux fins dans les terrains. Le dispositif serait néanmoins bien adapté au prélèvement d'eau interstitielle dans les terrains plus grossiers.



## AVANTAGES - LIMITATIONS

### Avantages :

- une très bonne représentativité des échantillons (pas de perturbation du fait de la présence d'un piézomètre), risque très réduit de contamination croisée entre deux échantillons voisins, avec mise en évidence d'hétérogénéités verticales très fortes (3 ordres de grandeur sur 1 m),
- un pas d'échantillonnage minimal de 30 cm,
- un risque très limité de pertes de composés volatils,
- le couplage de la pointe à une sonde CPT (Cone Penetrometer Testing) pour la caractérisation de la résistivité des terrains.

### Limitations :

- l'impossibilité de prélever des sols, ce qui signifie qu'il n'est pas possible d'obtenir sur une même verticale des concentrations dans les sols et dans les eaux,
- la mise en œuvre qui nécessite un engin de forage (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle couplés à un engin mécanique),
- les refus de pénétration de la pointe dans des horizons indurés (calcaire par exemple) ou dans des aquifères comprenant de gros galets (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle),
- pas de possibilité d'un suivi dans le temps (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle),
- coût élevé vis-à-vis d'une campagne de mesure avec un échantillonneur d'eau multi-niveaux placé dans un piézomètre (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle),
- échantillonneur non commercialisé.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Einarson M.D., Schirmer M., Pezeshkpour P., Mackay D.M., Wilson R.D., 1999.** Comparison of eight innovative site characterization tools used to investigate an MTBE plume at Site 60, Vandenberg Air Force Base, California. Paper presented at 1999 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, November 17 - 19, in Houston, Texas. NGWA/API.

**Pitkin S.E., Ingleton R.A., Cherry, J.A., 1994.** Use of a Drive Point Sampling Device for Detailed Characterization of a PCE Plume in a Sand Aquifer at a Dry Cleaning Facility. In Proceedings of 8th Annual Outdoor Action Conference: NGWA.

**Pitkin S.E., Cherry J.A., Ingleton R.A., Broholm M., 1999.** Field Demonstrations Using the Waterloo Ground Water Profiler, Ground Water Monitoring & Remediation, Spring 1999, 122-131.

Site internet de la société Precision Sampling Inc. :

[http://www.precisionsampling.com/waterloo\\_groundwater\\_profiling.html](http://www.precisionsampling.com/waterloo_groundwater_profiling.html)

## FICHE N° 5.2 PRÉLEVEUR MANUEL D'EAU INTERSTITIELLE DE L'IMFS/IFARE

### DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR

Cet échantillonneur a été développé par l'IMFS/IFARE (Strasbourg) pour mesurer localement des concentrations dans l'eau de différents polluants (hydrocarbures pétroliers, organo-chlorés aliphatiques) sur un bassin expérimental de grande dimension (bassin SCERES, 25 x 12 x 3 m).  
Développé dans un cadre R&D, cet échantillonneur n'est **pas disponible commercialement**.

### PRINCIPE ET DESCRIPTION

Cet échantillonneur permet le **prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement lors de l'investigation manuelle** d'un milieu poreux.

Le prélèvement d'eau se fait à l'aide d'une canne composée d'un tube de diamètre moyen de 1,5 cm muni à son extrémité d'une pointe crépinée en laiton enveloppée par un filtre pour empêcher toute entrée de sable à l'intérieur de la chambre de prélèvement (Figure 36). Le tube est enfoncé manuellement dans le milieu poreux à l'aide d'une masse. Le prélèvement d'eau est réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique reliée à un tube en Téflon pénétrant dans la pointe de la canne, permettant ainsi de réduire la quantité d'eau morte. Le prélèvement des échantillons est réalisé sous eau et effectué avec le maximum de précautions pour éviter les pertes par volatilisation.

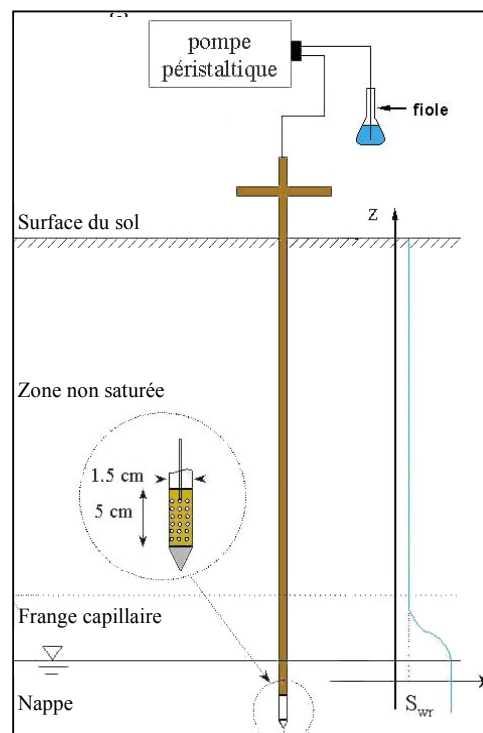
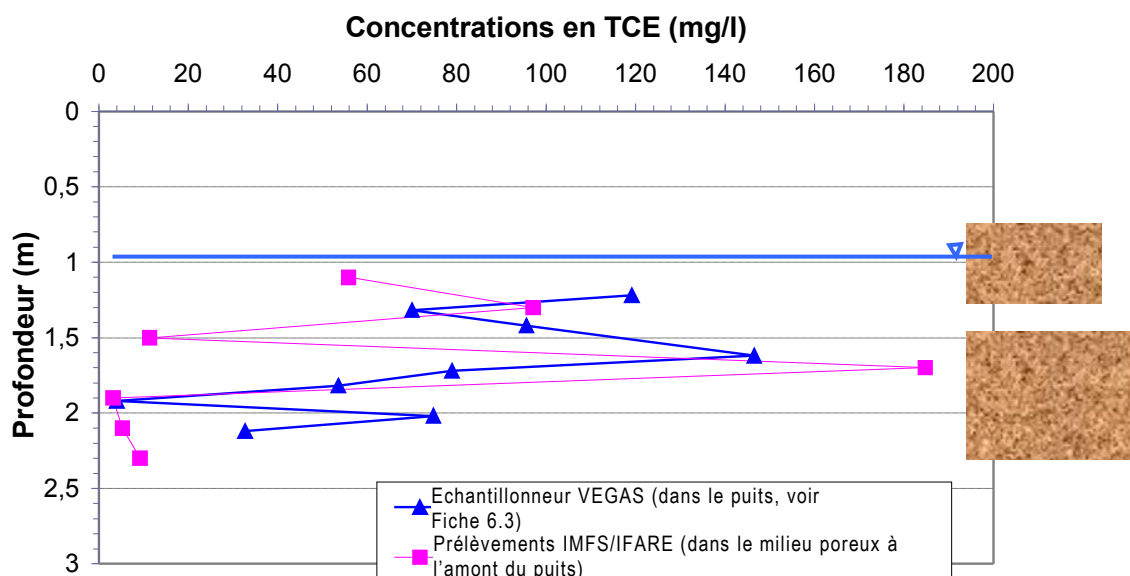


FIGURE 36 - DESCRIPTIF DU PRÉLEVEUR D'EAU INTERSTITIELLE IMFS/IFARE

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Cet échantillonneur a été mis en œuvre dans le cadre de nombreux travaux de recherche menés sur le bassin SCERES depuis le début des années 1990. Dans le cadre de MACAOH, l'échantillonneur a été comparé à 3 échantillonneurs multi-niveaux placés dans un piézomètre (VEGAS – fiche 6.3, DMLS – fiche 6.4, PDB – fiche 6.5). La confrontation des 4 outils a montré que seul l'échantillonneur d'eau interstitielle rend compte des plus fortes hétérogénéités verticales de concentrations (cf. exemple en Figure 37, comparaison avec le préleveur VEGAS).



**FIGURE 37 - PROFILS DE TCE MESURÉS (ÉCHANTILLONNEUR VEGAS ET PRÉLÈVEMENTS IMFS/IFARE)**

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ▲ une très bonne représentativité des échantillons (pas de perturbation du fait de la présence d'un piézomètre),
- ▲ pas d'échantillonnage opérationnel minimal compris entre 5 et 10 cm.

Limitations :

- ▲ une profondeur très limitée (# 2 à 3 m maximum) du fait de l'absence de couplage à un engin mécanique,
- ▲ les refus de pénétration de la pointe dans des horizons indurés (calcaire par exemple) ou dans des aquifères comprenant de gros galets (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle),
- ▲ échantillonneur non commercialisé.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006.** Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), 262 p.

## FICHE N° 5.3 GEOPROBE GROUNDWATER PROFILER

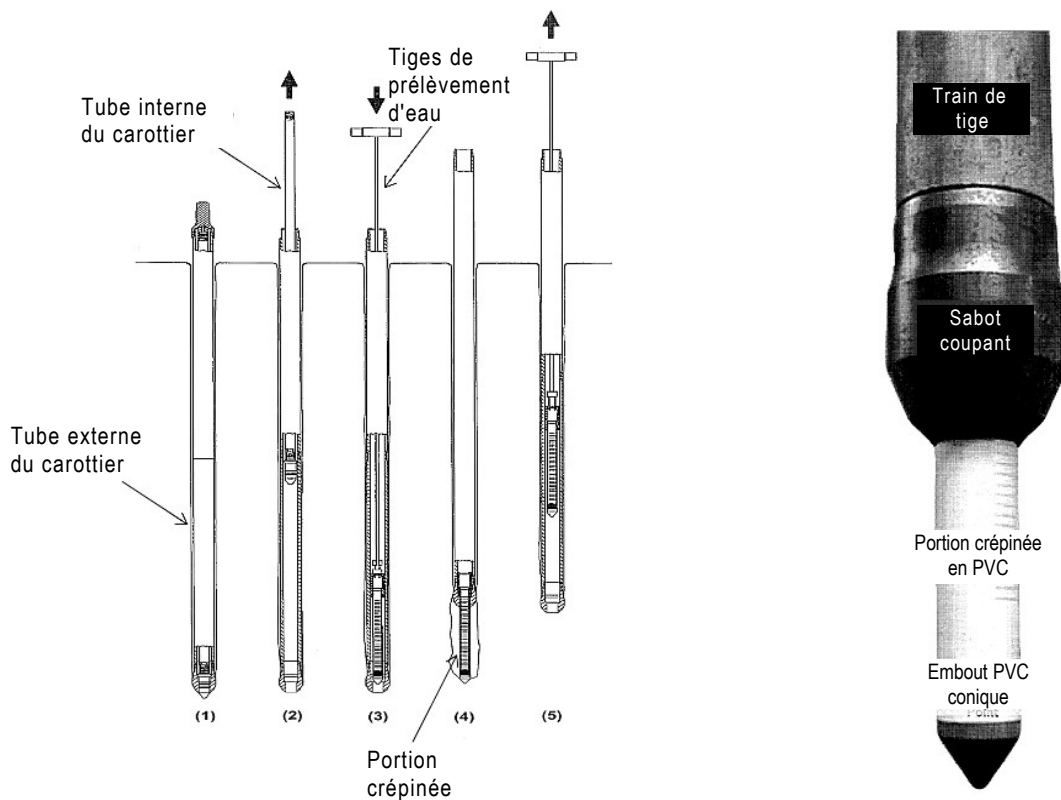
### DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR

Cet échantillonneur a été développé en 2000 et commercialisé par GÉOPROBE® SYSTEMS (Etats-Unis).

### PRINCIPE ET DESCRIPTION

Le principe est fondé sur le prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement.

Cet échantillonneur est monté sur le système de sondage standard GÉOPROBE® (manuel ou mécanique) qui est constitué à l'origine d'un système double enveloppe. La partie innovante du Groundwater Profiler consiste en la présence d'une portion PVC crépinée pour le prélèvement d'eau. La mise en œuvre du Groundwater Profiler suit les étapes suivantes (Figure 38) :



**FIGURE 38 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU GEOPROBE® GROUNDWATER PROFILER (ICI COUPLÉ AU CAROTTIER MANUEL) ET DÉTAIL DE L'EMBOUT CRÉPINÉ (SOURCE : GÉOPROBE® SYSTEMS)**

Une succession d'étapes permet de prélever de l'eau interstitielle à l'aide du Groundwater Profiler couplé à un carottier double enveloppe :

1. le tube externe du carottier est descendu dans les sols,
2. le train de tubes internes du carottier est remonté puis démonté (la carotte de sol est alors récupérée),
3. le train de tiges comportant en son extrémité la portion crépinée est introduit dans le tube externe puis descendu jusqu'au sabot du carottier,

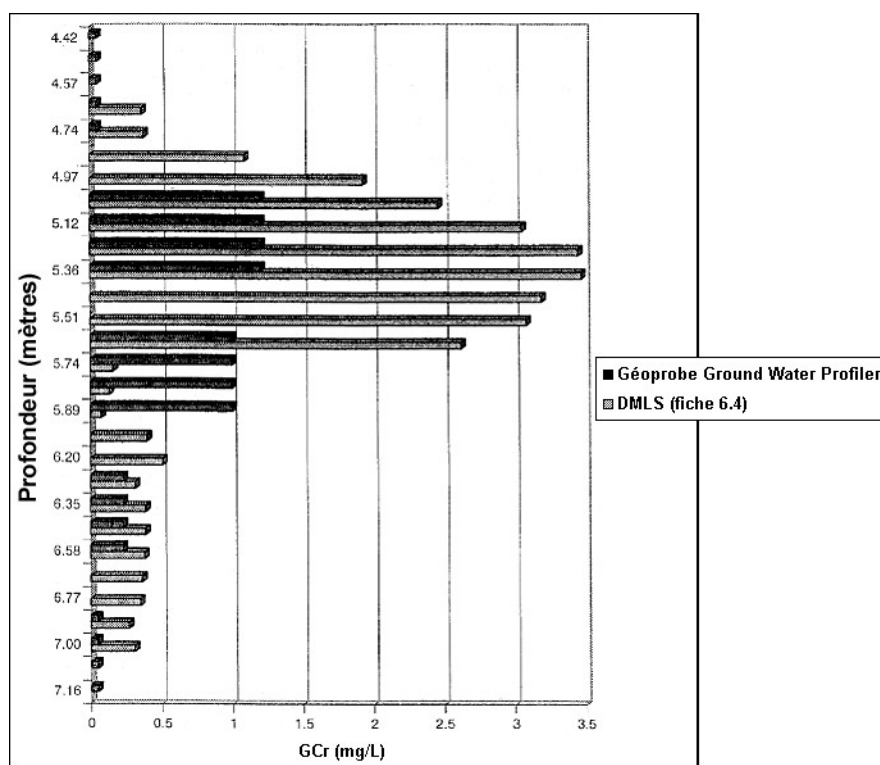
- 4. le tube externe est ensuite remonté d'environ 30 cm pour exposer la portion crépinée aux terrains environnants, le prélèvement d'eau est alors réalisé par pompage via le train de tiges,
- 5. le train de tige et la portion crépinée sont remontés et remplacés par le train de tubes internes pour prélever une carotte de sol à l'horizon suivant. La manipulation pour réaliser un prélèvement d'eau interstitielle à l'horizon suivant recommence à l'étape 1.

Le prélèvement d'eau est réalisé à l'aide d'une pompe de surface, via le train de tiges, après purge pour renouveler l'eau interstitielle en contact direct avec les crépines et la colonne d'eau contenue dans le train de tiges. La portion crépinée est en PVC de 2 cm de diamètre et de 30 cm de longueur.

Il est nécessaire de nettoyer la portion crépinée entre chaque prélèvement (ou de la remplacer par une portion crépinée neuve) pour éviter les contaminations croisées. Le fait que cette portion soit en PVC permet de la remplacer entre chaque prélèvement pour un faible coût.

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Puls et Paul (1997) ont comparé les échantillonneurs DMLS (fiche 6.4), Géoprobe® Groundwater Profiler, le pompage avec purge, le micro-pompage multi-niveaux et les prélèvements à l'aide d'un *bailer* (préleveur à soupape descendu, après renouvellement par pompage de l'ouvrage, sous son propre poids et rempli par le haut) pour des métaux et ions inorganiques (principalement  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ ).



**FIGURE 39 - COMPARAISON DE PROFILS DE CONCENTRATIONS EN CHROME À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS MULTI-NIVEAUX - GEOPROBE® GROUNDWATER PROFILER ET DMLS (SOURCE : PULS ET PAUL, 1997)**

Si les concentrations moyennes issues des différentes techniques sont similaires, les profils mesurés à l'aide des préleveurs multi-niveaux (DMLS ou préleveur Géoprobe) montrent de fortes variations verticales des concentrations : un ordre de grandeur en l'espace de 12 cm pour le DMLS et en l'espace de 60 cm pour le Géoprobe (Figure 39). Selon les ouvrages et les composés, les concentrations les plus élevées sont mesurées soit avec le DMLS soit avec le préleveur Géoprobe, mais l'absence de profil vertical des concentrations dans les sols ne permet pas de préciser l'outil le plus fiable.

Les auteurs concluent que les techniques traditionnelles (pompage et bailer) peuvent donner, à la différence des préleveurs multi-niveaux, des représentations erronées de la distribution des concentrations dans un panache de composés dissous.

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ une très bonne représentativité des échantillons (pas de perturbation du fait de la présence d'un piézomètre),
- ◆ l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère avec un pas minimal d'échantillonnage de l'ordre de 30 cm,
- ◆ la possibilité de réaliser des prélèvements de sols à l'avancement avec le même appareillage,
- ◆ le couplage de la pointe à une sonde CPT pour la caractérisation de la résistivité des terrains.

Limitations :

- ◆ un pas d'échantillonnage moyen,
- ◆ la répétition des étapes de descente et de remontée du train de tubes internes et de tiges pour chaque horizon prélevé,
- ◆ la mise en œuvre qui nécessite un engin de forage pour accéder à des profondeurs supérieures à quelques mètres (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle),
- ◆ les refus de pénétration de la pointe dans des horizons plus « durs » (calcaire par exemple) ou de gros galets (ce qui est le cas pour tous les préleveurs d'eau interstitielle).

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

Site internet de la société GEOPROBE : [www.geoprobe.com](http://www.geoprobe.com)

**Puls R.W., Paul C.J., 1997.** Multi-layer sampling in conventional monitoring wells for improved estimation of vertical contaminant distribution and mass. *J. of Cont. Hydrology*, 25, 85-111.

## ANNEXE VI

# TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE D'EAU MULTI-NIVEAUX

Parmi ces techniques qui nécessitent toutes l'introduction des échantillonneurs dans un tube piézométrique, un trou nu de forage ou un tubage provisoire, deux catégories sont à distinguer :

- ◆ des échantillonneurs actifs, basés sur le principe d'un prélèvement d'eau dans une chambre de pompage limitée par des packers (Waterloo Multilevel System, CMT Multilevel system, préleveur VEGAS) ;
- ◆ des échantillonneurs passifs, basés sur le principe de la diffusion moléculaire des polluants présents dans l'eau de la nappe vers l'eau contenue dans une cellule de prélèvement (initialement cette cellule est remplie d'eau distillée) à travers le matériau semi-perméable de la membrane de cette cellule (DMLS et PDB).

Mentionnons par ailleurs le document – Einarson M., 2006, Practical Handbook of Environmental Site Characterisation and Ground-Water Monitoring, Nielsen D. Edition, 1328 p. (et plus particulièrement le chapitre 11 (Multilevel Ground-Water Monitoring)) - qui présente un certain nombre d'échantillonneurs d'eau multi-niveaux ainsi qu'une discussion sur l'intérêt et les limites des différents outils de mesure.

## FICHE N° 6.1 WATERLOO MULTILEVEL SYSTEM

### DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR

Ce dispositif a été développé en 1984 par le Groundwater Institute of the University of Waterloo (Canada). Il est commercialisé par la société canadienne SOLINST.

### PRINCIPE ET DESCRIPTION

Le préleveur est constitué d'éléments de tube de diamètre 50 mm (version standard) entre lesquels sont insérés d'une part des cellules de prélèvement et d'autre part des packers (chambres gonflables avec de l'air (ou de l'eau) sous pression injecté une fois le préleveur en place pour les packers amovibles ou chambres contenant un matériau d'expansion (bentonite par exemple) qui gonfle au contact de l'eau pour les packers permanents, servant à isoler des tranches d'aquifère, Figure 40). Les cellules de prélèvement sont des cylindres dont une partie est munie d'ouvertures pour permettre l'entrée de l'eau dans le système. Les ouvertures sont reliées directement à un tuyau d'échantillonnage remontant vers la surface. Les packers (d'une longueur de 90 cm environ dans le système standard) sont installés entre les zones que l'on souhaite échantillonner, de façon à isoler chaque cellule d'échantillonnage et éviter les contaminations croisées.

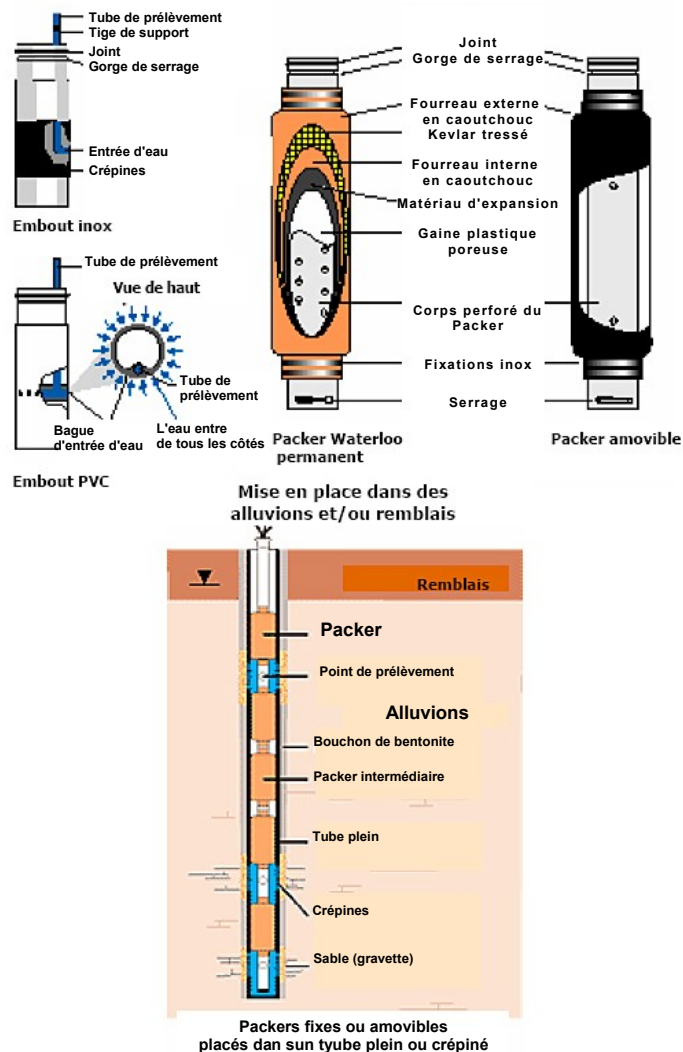


FIGURE 40 - PRINCIPE DU WATERLOO MULTILEVEL SYSTEM (SOURCE : SOLINST)



Le prélèvement au niveau de chaque cellule d'échantillonnage se fait soit par aspiration à partir de la surface (nappe à moins de 7 mètres), soit au moyen de pompes immergées pneumatiques à membrane. Ces pompes sont alors installées directement au niveau de la cellule de prélèvement ce qui permet le pompage à grandes profondeurs. Les pompes utilisées (diamètre très petit, 16 mm) sont en acier inoxydable avec une membrane en Téflon. Le nombre maximum de zones d'échantillonnage distinctes dans un même ouvrage est de 12 pour un système standard.

Ce dispositif peut également être installé dans des trous de forage nus (non munis d'un équipement piézométrique) ou à l'intérieur d'un tubage provisoire (relevé par la suite pour permettre aux terrains en place de s'ébouler autour du dispositif, possible pour des terrains meubles).

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

La Figure 41 montre un exemple de profil de concentrations dans l'eau de nappe. Le profil de concentrations est hétérogène avec une différence de concentration atteignant 2 ordres de grandeur entre 2 échantillons séparés de 6 m (profil de 1989 – avant dépollution).

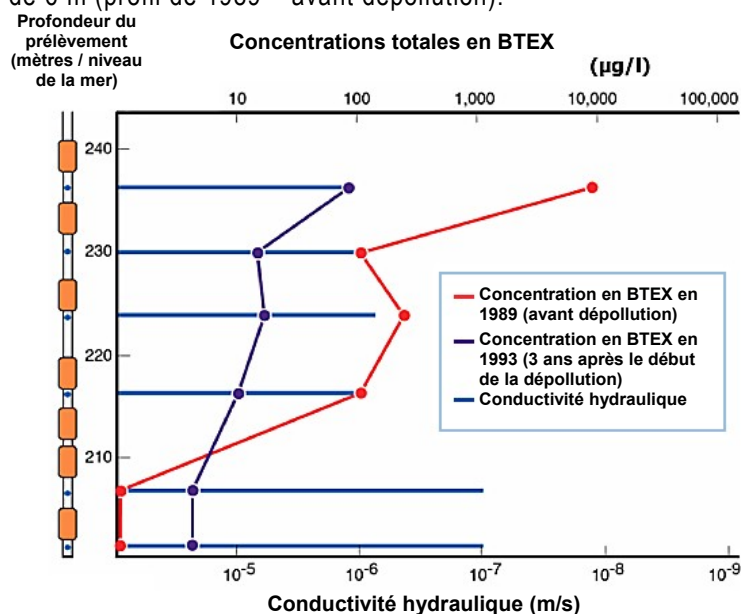


FIGURE 41 – EXEMPLE DE PROFIL DE CONCENTRATIONS DANS LA NAPPE RÉALISÉ À L'AIDE DU WATERLOO MULTILEVEL SYSTEM (SOURCE : SOLINST)

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ une très bonne représentativité des échantillons,
- ◆ l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère,
- ◆ un échantillonnage facile et rapide.

Limitations :

- ◆ la complexité du matériel et de l'entretien (nettoyage, assemblage, désassemblage),
- ◆ le coût (temps passé sur le terrain, consommables),
- ◆ les contaminations croisées par le massif filtrant qui peut mettre en communication partielle deux cellules de prélèvement,
- ◆ le pas minimal d'échantillonnage élevé (environ 1,20 m).

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

Site internet de la société SOLINST : [www.solinst.com](http://www.solinst.com)

## FICHE N° 6.2 CMT (CONTINUOUS MULTICHANNEL TUBING) MULTILEVEL SYSTEM

### DÉVELOPPEUR / DISTRIBUTEUR

Le CMT (Continuous Multichannel Tubing) a été développé en 2001 par le Department of Earth Sciences, University of Waterloo (Canada). Il est commercialisé par la société canadienne SOLINST.

### PRINCIPE ET DESCRIPTION

Ce préleveur est techniquement proche du Waterloo Multilevel System. Il est le plus souvent assemblé sur site et installé dans des trous de forage nus (non munis d'un équipement piézométrique) ou à l'intérieur d'un tubage provisoire (relevé par la suite pour permettre aux terrains en place de s'ébouler autour du dispositif, possible pour des terrains meubles).

Il est constitué d'éléments de tubes d'environ 50 mm de diamètre, entre lesquels sont insérés des cellules d'échantillonnage (petits éléments de tubes perforés) séparées par des packers (chambres le plus souvent remplies de bentonite qui gonfle au contact de l'eau une fois le préleveur en place, servant à isoler des tranches d'aquifère, Figure 42 et Figure 43).

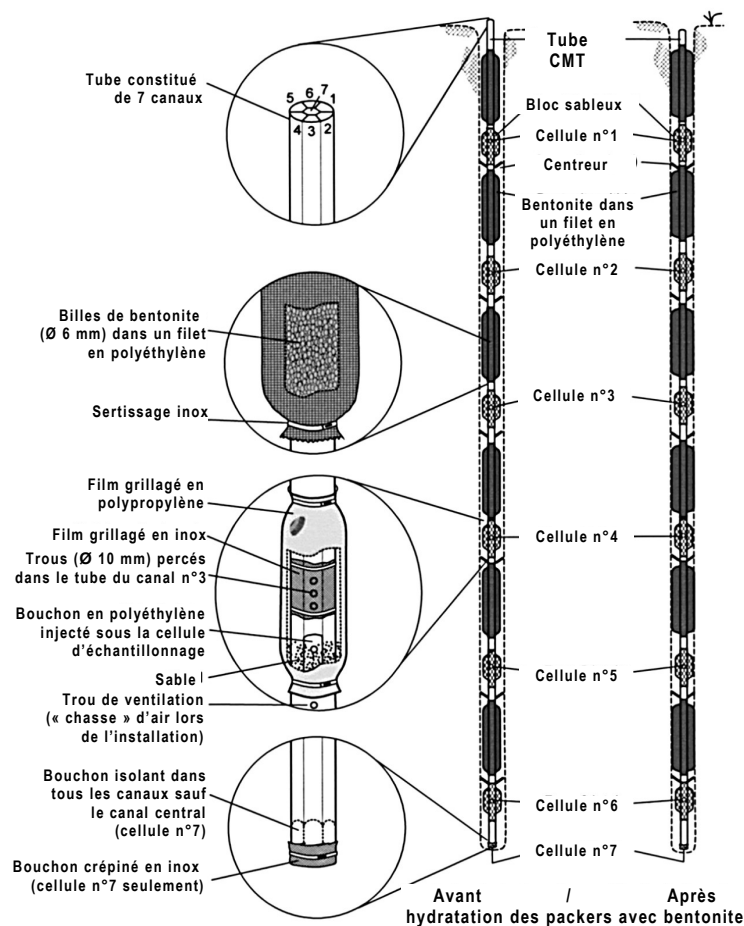


FIGURE 42 - DESCRIPTIF DU CMT MULTILEVEL SYSTEM INSTALLÉ DANS UN TROU DE FORAGE (SOURCE : EINARSON ET CHERRY, 2002)

La principale différence avec le Waterloo Multilevel System est liée à la construction des éléments de tubes, dont la section est divisée en 7 « canaux » de diamètre équivalent de 12,7 mm. Le dispositif CMT est donc l'équivalent de 7 petits tubes assemblés les uns avec les autres. Chaque cellule d'échantillonnage, isolée des autres par les packers, est reliée à l'un de ces 7 canaux. Elle constitue à la fois le point de prélèvement et le fond du tube pour ce canal. En d'autres termes, le préleveur CMT est l'équivalent d'une série de 7 micro-piézomètres captant des niveaux différents (souvent dénommés piézomètres en « flûte de pan »). Le prélèvement dans chacun des tubes s'effectue soit au moyen d'une pompe aspirante (péristaltique par exemple), soit au moyen d'une pompe à inertie de faible diamètre, soit au moyen d'une pompe immergée à déplacement de gaz, de faible diamètre.

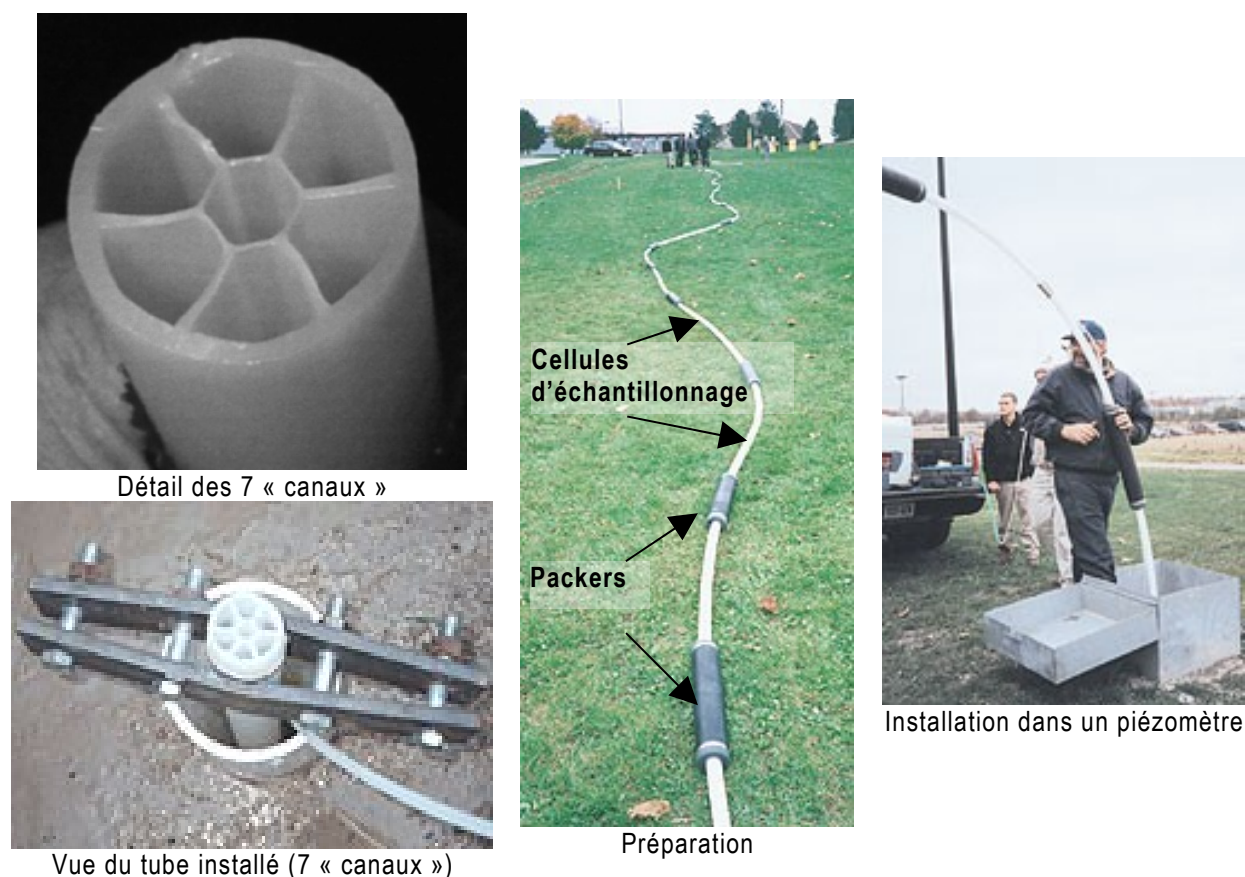


FIGURE 43 – MISE EN ŒUVRE DU CMT (SOURCE : EINARSON ET CHERRY, 2002, ET SOLINST)

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Einarson et al. (1999) ont mis en œuvre ce dispositif pour déterminer la pression hydrostatique, les concentrations en MTBE et accepteurs d'électrons dans chaque cellule d'échantillonnage (Figure 44). Ces profils indiquent un fort contraste de concentrations en MTBE sur une épaisseur de 90 cm environ. Les auteurs indiquent que les profils de composés dissous sont similaires à ceux rendus par le Waterloo Ground Water Profiler (cf. fiche 6.1) réalisé à proximité.

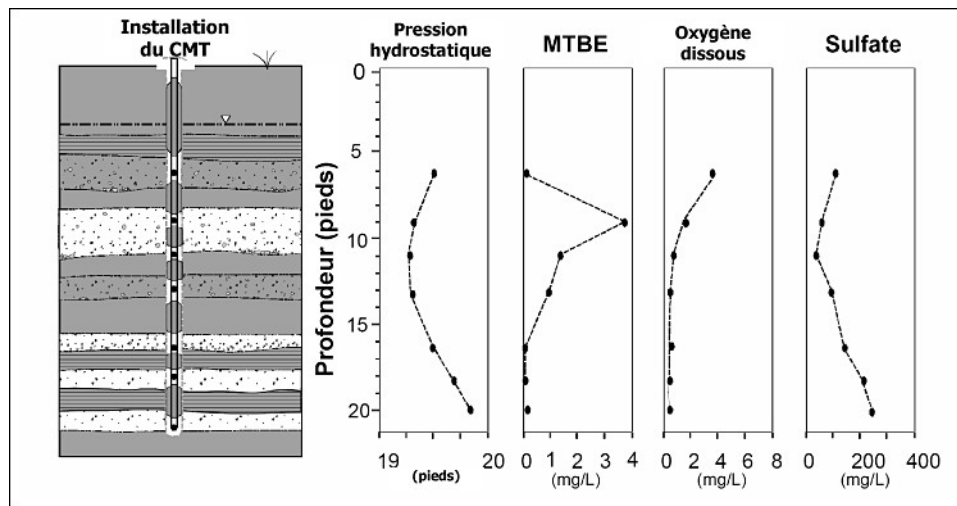


FIGURE 44 – MISE EN PLACE DU CMT POUR LA MESURE DES PROFILS DE PRESSION HYDROSTATIQUE, DES CONCENTRATIONS EN MTBE ET EN ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS DANS LA NAPPE (EINARSON ET AL., 1999)

Einarson et Cherry (2002) ont mis en œuvre le CMT pour caractériser le panache en Cis-DCE dans une section transversale de nappe située en amont hydraulique d'une barrière réactive (Figure 45). Les résultats rendent compte de contrastes de concentrations atteignant 3 ordres de grandeurs sur une distance de 6 m (entre Pz-11 et Pz-9 à la profondeur de 8 pieds environ).

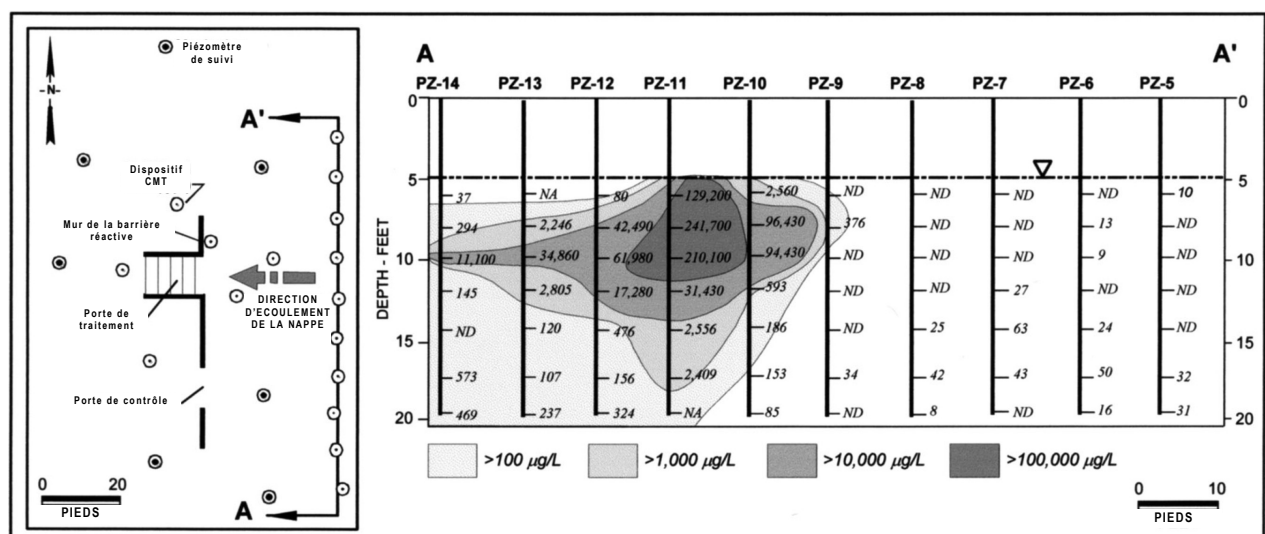


FIGURE 45 – CONTOURS D'ISO-CONCENTRATIONS EN CIS-DCE DÉTERMINÉES À L'AIDE DU CMT DANS UNE SECTION TRANSVERSALE DE PANACHE DE NAPPE (SOURCE : EINARSON ET CHERRY, 2002)

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- une très bonne représentativité des échantillons,
- l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère,
- un échantillonnage facile et rapide.

Limitations :

- la complexité du matériel et de l'entretien (nettoyage, assemblage, désassemblage),
- le coût (temps passé sur le terrain, consommables),
- le pas minimal d'échantillonnage élevé (environ 1,20 m)
- une limitation à 7 zones de prélèvement par dispositif.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Einarson M.D., 2001.** A new, low-cost multi-level monitoring system. M.S. thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Ontario Canada.

**Einarson M.D., Cherry J.A., 2002.** A new multilevel ground water monitoring system using multichannel tubing. Ground Water Monitoring & Remediation 22 (4): 52-65.

**Einarson M.D., Schirmer M., Pezeshkpour P., Mackay D.M., Wilson R.D., 1999.** Comparison of eight innovative site characterization tools used to investigate an MTBE plume at Site 60, Vandenberg Air Force Base, California. Paper presented at 1999 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, November 17 - 19, in Houston, Texas. NGWA/API.

Site internet de la société SOLINST : [www.solinst.com](http://www.solinst.com)

## FICHE N° 6.3 ECHANTILLONNEUR VEGAS

### DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR

Cet échantillonneur a été développé par l'unité de recherche VEGAS (Versuchseinrichtung zur Grundwasser und Altlastensanierung) de l'Université de Stuttgart (Allemagne).  
Il s'agit d'un préleveur utilisé pour des actions R&D. Il n'est **pas disponible commercialement**.

### PRINCIPE

Ce dispositif a été conçu pour le prélèvement multi-niveaux de composés organiques volatils dans les eaux souterraines.

Les échantillons d'eau sont prélevés dans des flacons « head space » introduits dans le préleveur avant d'être descendu dans le piézomètre. Une fois le prélèvement effectué, le préleveur est remonté et les flacons sont transportés au laboratoire et analysés directement en SPME/GC. Cette technique permet donc de s'affranchir des éventuelles pertes de composés volatils que l'on peut observer lors du transfert en surface entre le tuyau de refoulement d'une pompe et le flaconnage.

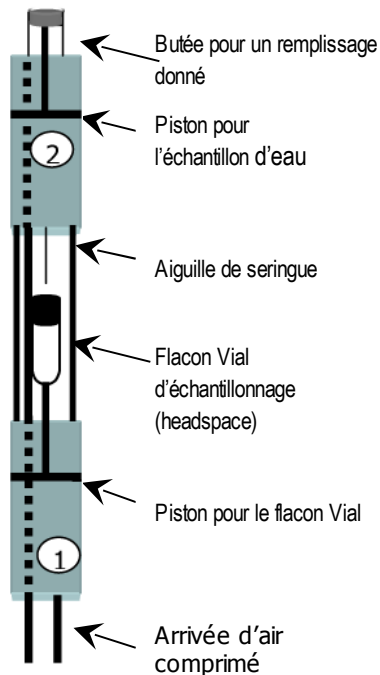


FIGURE 46 - SCHÉMA DU PRÉLEVEUR DE VEGAS ET MISE EN ŒUVRE SUR LE BASSIN SCERES DE L'IMFS/IFARE

Le dispositif de prélèvement garni de flacons « head space » est placé au point de mesure souhaité dans le piézomètre. A l'aide de valves à air comprimé qui permettent de déplacer les pistons 1 et 2, le cylindre du piston 2 est rincé plusieurs fois avec l'eau à prélever (Figure 46). Le va et vient du piston 2 (3 fois) assure successivement l'évacuation de l'air, le rinçage du cylindre et l'emmagasinement de l'échantillon dans le cylindre 2. Une pression est ensuite exercée sur le cylindre 1, ce qui déplace le flacon échantillonneur vers l'aiguille perforant le septum du flacon. L'application d'une nouvelle pression sur le piston 2 fait migrer l'échantillon d'eau dans le flacon. Le dispositif de prélèvement est alors relevé de la zone de mesure et le flacon « head space » retiré pour l'analyse.

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Mis en œuvre sur le bassin SCERES dans le cadre du programme MACAOH, l'échantillonneur VEGAS rend compte de concentrations en TCE et PCE dissous grossièrement similaires à celles obtenues avec le préleveur d'eau interstitielle de l'IMFS/IFARE sans toutefois restituer dans le détail le profil des concentrations (cf. Figure 37)

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ prise d'échantillon sans variation de pression,
- ◆ dispositif simple, sans infrastructure additionnelle,
- ◆ système d'échantillonnage à faible coût,
- ◆ pas de pertes de volatils,
- ◆ étanchéité du flacon après percement du septum : aucune fuite jusqu'à 2,5 bars,
- ◆ pas d'échantillonnage minimal de l'ordre de 30 cm.

Limitations :

- ◆ présence d'un flux vertical d'eau qui peut biaiser les résultats, notamment lorsque l'aquifère présente des hétérogénéités de perméabilité,
- ◆ le rendu en termes de profils de concentrations nécessite une interprétation en flux massiques des concentrations mesurées dans les échantillons d'eau prélevés à différentes profondeurs. Cette interprétation implique de connaître les propriétés de chaque unité lithologique (perméabilité, épaisseur),
- ◆ échantillonneur non commercialisé.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

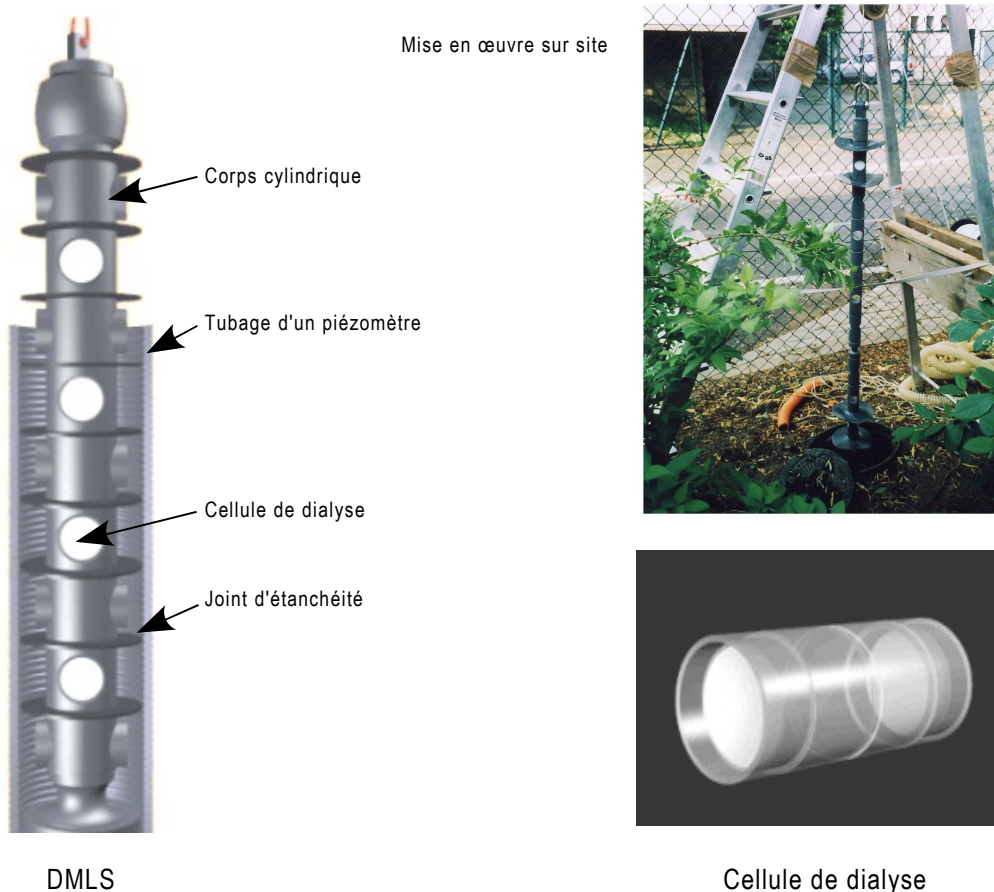
**Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006.** Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), 262 p.

**FICHE N° 6.4 DMLS (DISCRETE LEVEL MULTI-LAYER SAMPLER)****DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR**

Le DMLS (Discrete level Multi-Layer Sampler) est fabriqué et distribué depuis 1985 environ par la société MARGAN PHYSICAL DIAGNOSTICS Ltd. (filiale israélienne de la société MARGAN, Etats-Unis), précédemment dénommée MARGAN M.L.S. Ltd.

**PRINCIPE ET DESCRIPTION**

Le DMLS est un échantillonneur d'eau passif multi-niveaux basé sur le principe de la dialyse. Cet échantillonneur est constitué d'un corps cylindrique en PVC de diamètre 40/45 mm (pour les piézomètres de 2 à 4 pouces) ou 51/56 mm (pour les piézomètres de 4 à 8 pouces), percé de cavités à intervalles réguliers (11,3 cm, Figure 47). Chaque élément du corps cylindrique mesure environ 1,5 m de longueur (5 pieds) et est raccordable à un autre élément au moyen d'un crochet. Les échantillonneurs de diamètre 40/45 mm permettent d'assembler jusqu'à 4 éléments bout à bout, formant une chaîne de prélèvement de 6 mètres de long. Les échantillonneurs de diamètre 56 mm permettent d'assembler jusqu'à 15 éléments, formant ainsi une chaîne de prélèvement de 22,50 m de long.



**FIGURE 47 - DESCRIPTION DU DMLS (SOURCE : MARGAN)**

Les cavités sont prévues pour recevoir des cellules de dialyse (Figure 47) constituées d'un corps cylindrique en polypropylène ou en acier inox d'une capacité comprise entre 14 et 38 mL en fonction de leur longueur.



Les cellules de 38 mL ne sont utilisables que dans les piézomètres de diamètre minimal 4 pouces. Chaque cellule est fermée aux deux extrémités par une membrane de dialyse (membrane nylon, porosité 0,2 µm). Des joints en caoutchouc ou en Viton, placés sur le corps de l'échantillonneur, permettent d'isoler des « chambres de prélèvement » au centre desquelles se trouvent les cellules.

Le principe de fonctionnement des cellules de dialyse est le suivant : chaque cellule est remplie d'eau distillée. Une fois plongée dans la nappe, la diffusion moléculaire des composés dissous dans l'eau souterraine agit au travers de la membrane de dialyse jusqu'à l'obtention d'un équilibre chimique entre l'intérieur de la cellule et le milieu naturel. Lorsque l'équilibre est atteint, la cellule contient un échantillon d'eau réputé représentatif de la qualité de l'eau de la nappe à une profondeur donnée.

Lorsque le DMLS est descendu dans un piézomètre, les joints d'étanchéité isolent des "tranches" d'aquifère d'épaisseur égale à la distance entre deux joints.

En pratique, la mise en place du DMLS dans un piézomètre génère un mélange de l'eau contenue dans l'ouvrage. En conséquence, hormis le temps nécessaire pour que l'équilibre des concentrations par diffusion soit atteint entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, la société MARGAN recommande que le DMLS soit laissé plusieurs jours dans le piézomètre pour que la nappe retrouve son régime naturel de stratification des écoulements (lequel est fonction de la vitesse de la nappe).

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Ronen et al. (1987) ont réalisé des tests en laboratoire en conditions statiques à 22°C afin d'estimer les temps d'équilibre pour différents composés et différentes cellules (cellule de dialyse en polyéthylène de 20 mL pour le test avec des ions inorganiques et cellule en Pyrex avec joints Téflon pour le test sur des composés organiques, géométrie de la cellule non précisée ; membrane de nature inconnue, fournisseur Union Carbide C-75, diamètre de pore 40 Å) :

- ◆ équilibre à 42 h pour Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- ◆ équilibre à 113 h pour SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,
- ◆ à 27 h, pour le PCE et le 1,1,1-TCA, l'équilibre n'est pas atteint (respectivement 60 et 75 % de la concentration d'équilibre).

Le DMLS a fait l'objet de publications concernant l'étude de la répartition verticale des paramètres hydrochimiques et des métaux dans les aquifères (Ronen et al, 1987, Puls et Paul, 1998, Figure 39). Ces études ont montré que le DMLS permettait une bonne représentativité des mesures et une évaluation précise de la répartition verticale des concentrations dans l'aquifère. Les études ont également mis en évidence que la membrane doit être adaptée aux composés recherchés : les membranes en nylon semblent être adaptées aux métaux et aux colloïdes alors que celles en acétate de cellulose conviennent aux composés organiques volatils.

Le DMLS a également été étudié dans le cadre du programme R&D RITEAU/CIDISIR (Côme et al., 2005). Les principaux résultats conduisent à préconiser :

- ◆ l'utilisation de cellules en PTFE (Téflon). Les essais de relargage sur ce type de cellule ont montré que dans les conditions de nettoyage préconisées (nettoyage à l'eau suivi par un bain méthanol puis un bain acétone), elles peuvent être réutilisées sans qu'aucune trace de polluant organique ne soit détectée, à la différence des cellules en polypropylène fournies par MARGAN;
- ◆ pour les organo-chlorés aliphatiques, l'utilisation de membranes en ester de cellulose diamètre 0,22 µm est préférable, en raison de la meilleure tenue mécanique de ce type de membrane.

Le DMLS a été mis en œuvre dans le cadre de différentes études contractuelles. Des profils de concentration fortement contrastés ont été mis en évidence (exemple sur la Figure 48).

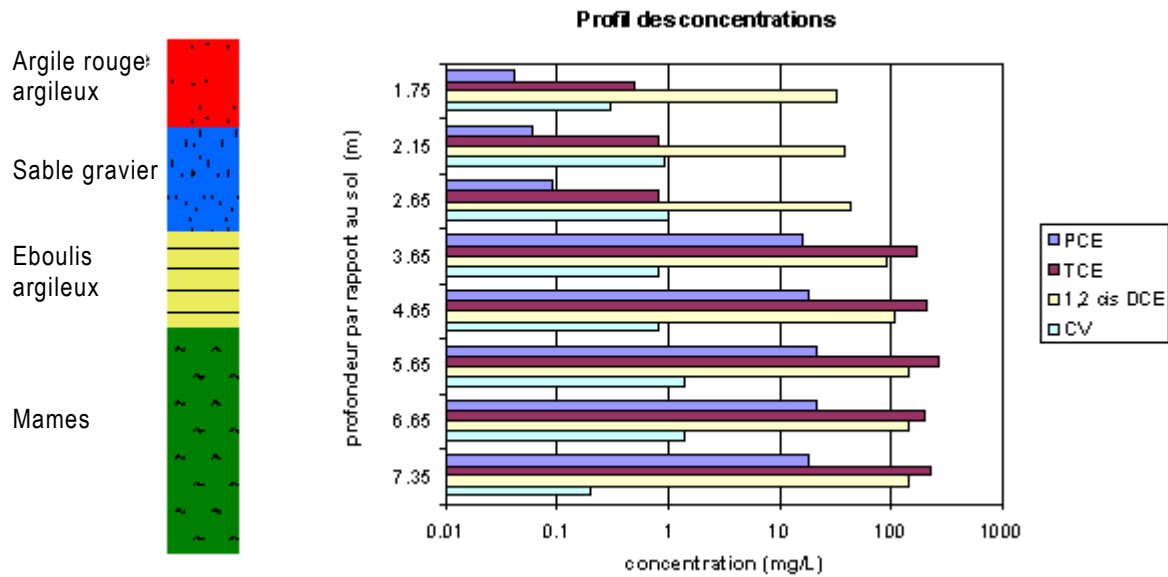


FIGURE 48 - EXEMPLE DE PROFIL DMLS (SOURCE : BURGÉAP)

Dans le cadre du programme MACAOH, les profils issus du DMLS sont similaires à ceux issus du préleveur d'eau interstitielle de l'IMFS/IFARE (exemple en Figure 49).

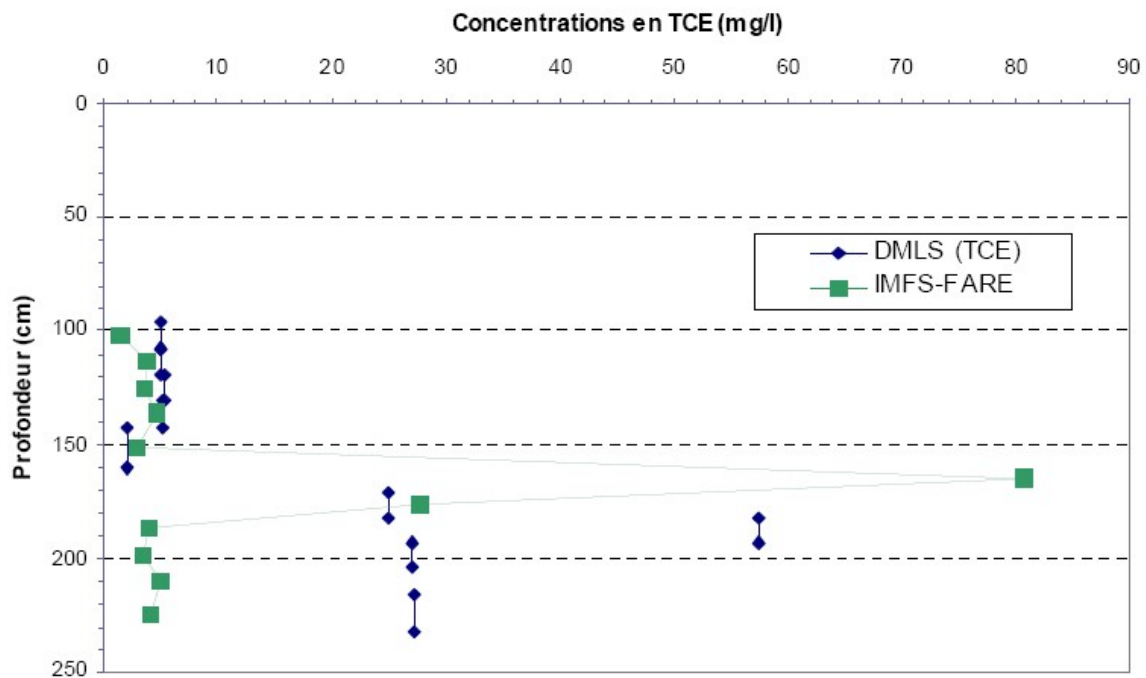


FIGURE 49 - PROFILS DE TCE MESURÉS DANS LE BASSIN SCERES À L'AIDE DU DMLS ET DU PRÉLEVEUR D'EAU INTERSTITIELLE DE L'IMFS/IFARE

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ bonne représentativité des échantillons,
- ◆ échantillonnage passif, sans dépense énergétique, en principe plus représentatif que les préleveurs actifs (risque moindre de mélange de flux induit par le pompage),
- ◆ pas d'échantillonnage très petit (11,3 cm), plus faible que les préleveurs multi-niveaux actifs, et en conséquence grand nombre de points de mesures possible sur une même verticale (jusqu'à 200 points de mesure pour le DMLS diamètre 56 mm).

Limitations :

- ◆ durée d'échantillonnage relativement longue et variable selon les composés : 7 à 10 jours d'après MARGAN,
- ◆ longueur limitée du préleveur (6 m pour des piézomètres inférieurs à 4 pouces, 22,50 m pour des piézomètres de diamètre supérieur),
- ◆ faible volume d'eau prélevée, ce qui peut être une contrainte pour l'analyse,
- ◆ risque de contaminations croisées via le massif filtrant dans le cas de mouvements verticaux de la nappe (présence de niveaux peu perméables, ...),
- ◆ concentration et temps d'équilibre influencés par le type de composé et sa concentration, la géométrie de la cellule et la porosité de la membrane, ainsi que la perméabilité de l'aquifère,
- ◆ outil non adapté à des aquifères présentant de très faibles perméabilités.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005.** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

**Puls R.W., Paul C.J., 1998.** Discrete-Level Ground-Water Monitoring System for Containment and Remedial Performance Assessment Objectives. Environmental Engineering, June 1998, 549-553.

**Ronen D., Magaritz M., Levy I., 1987.** An in situ multilevel sampler for preventive monitoring and study of hydrochemical profiles in aquifers. Ground Water Monitoring Review, 7:69-74.

**USGS, 2001.** User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffusion Bag Samplers to obtain Volatile Organic Compound Concentrations in Wells Part 1 & 2. Prep. Vroblesky D.A.

Site internet de la société MARGAN : [www.margan.com](http://www.margan.com)

## FICHE N° 6.5 PDB (PASSIVE DIFFUSION BAGS)

### DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR

Le PDB (Passive Diffusion Bag) est un dispositif de prélèvement développé par l'USGS<sup>18</sup> et la société General Electric (Etats-Unis), basé sur la diffusion moléculaire et sur un concept mis en évidence par Vroblesky et Hyde (1997).

Les sociétés EON Products et CAS Labs sont les seuls distributeurs officiels de ce préleveur aux Etats-Unis.

### PRINCIPE ET DESCRIPTION

Comme le DMLS, le PDB est un échantillonneur passif basé sur le principe de la dialyse.

Chaque PDB comprend un sac constitué d'une membrane semi-perméable en polyéthylène basse densité (taille des pores  $\leq 10 \text{ \AA}$ , épaisseur du film de l'ordre de 0,1 mm) que l'utilisateur remplit d'eau distillée (il est également possible d'acheter les PDB déjà remplis d'eau distillée). Pour éviter que la membrane semi-perméable ne se déchire, une gaine protectrice peut être installée autour du corps cylindrique (Figure 50). Les PDB sont disponibles en version usage unique, mais également en version réutilisable. Dans ce dernier cas, les PDB sont des tubes en acier inoxydable équipés d'une membrane semi-perméable à l'une de ses extrémités.

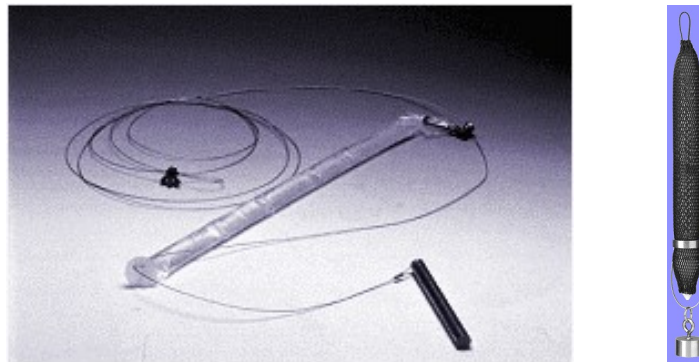


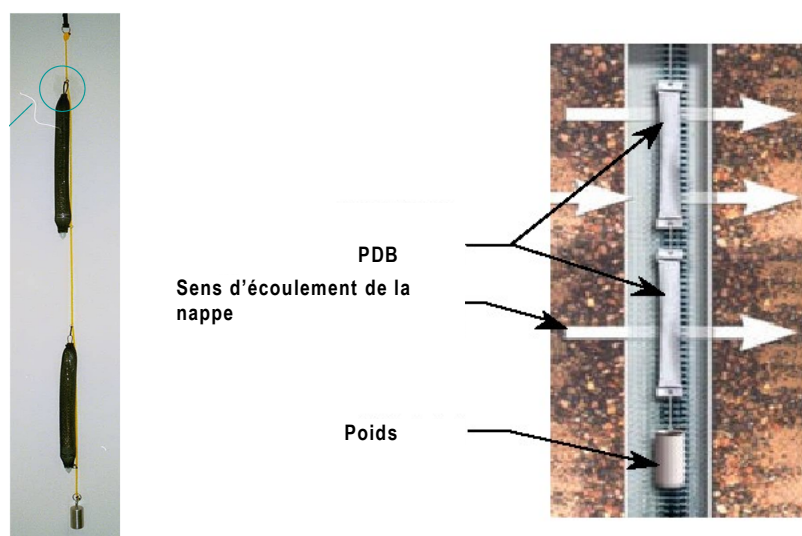
FIGURE 50 - EXEMPLES DE PDB (CAS LABS À GAUCHE, EON PRODUCTS À DROITE)

Plusieurs tailles de sacs sont disponibles : le diamètre moyen est d'environ 30 mm et les longueurs sont de 15, 33 ou 65 cm, soit un volume d'eau compris entre 50 et 300 mL environ.

Pour réaliser un prélèvement d'eau multi-niveaux, un assemblage vertical de plusieurs PDB est mis en œuvre à l'aide d'une corde tressée en polypropylène sur laquelle sont fixés les sacs et un (ou plusieurs) poids (Figure 51). La longueur maximale de la chaîne de sacs ainsi constituée est a priori sans limite (il convient cependant de lester la chaîne de sacs avec un nombre suffisant de poids).

Comme pour le DMLS, la mise en place d'un assemblage de PDB a tendance à homogénéiser la colonne d'eau dans le piézomètre. Le prélèvement des PDB doit donc s'effectuer après le retour aux conditions initiales de la nappe et la mise à l'équilibre des concentrations en polluant de part et d'autre de la membrane du PDB.

<sup>18</sup> United States Geologic Survey



**FIGURE 51 - PRINCIPE DE LA MISE EN ŒUVRE DU DISPOSITIF PDB  
(SOURCE : EON PRODUCTS ET DIFFUSION SAMPLER INFORMATION CENTER)**

Ce dispositif est très similaire au DMLS dans son principe puisqu'il nécessite de remplir les sacs d'eau distillée, de descendre la chaîne de sacs dans le piézomètre et de laisser le dispositif dans l'ouvrage jusqu'à atteinte des conditions d'équilibre de concentration de part et d'autre de la membrane (au minimum de 2 à 3 semaines d'après les fournisseurs). Cependant, contrairement au DMLS, le PDB ne comporte pas de joints permettant d'isoler les sacs entre eux (le risque de mélange des eaux issues de différents horizons d'aquifère est donc potentiellement important).

### PRÉCONISATIONS DE MISE EN ŒUVRE

De nombreux travaux R&D ont été menés sur la qualification des PDB. Plusieurs documents ont été publiés, concernant les conditions d'équilibre des concentrations à travers la membrane (Vrobley et Campbell, 2000 ; Vrobley et al. pour l'USGS, 2001), la répartition verticale des composés organiques (organo-chlorés, BTEX et certains HAP) dans les aquifères et la comparaison avec d'autres dispositifs de prélèvement (Parker et Clark, 2002/2004 ; Vrobley et al. pour USGS, 2001 ; McClellan AFB, 2000).

Ces études semblent indiquer que les PDB fournissent une bonne représentativité des mesures et une évaluation précise de la répartition verticale du naphthalène, du styrène et de la plupart des organo-chlorés aliphatiques et BTEX. Cependant, les PDB ne permettent pas de mesurer les ions inorganiques, les métaux, les acides humiques, les phtalates, les pesticides ou encore les composés explosifs (TNT, DNT, ...).

D'une manière générale, la plupart des auteurs ayant évalué le PDB sur site ont utilisé un temps total de mise à l'équilibre (écoulement, stratification, diffusion) variant entre 2 semaines et 2 mois. D'après les auteurs, le temps total de mise à l'équilibre sera plus long :

- ◆ pour des eaux plus froides,
- ◆ pour des membranes moins perméables,
- ◆ pour des formations géologiques moins perméables :
  - formation perméable ou très perméable: quelques minutes à quelques heures,
  - sables limoneux fins, roches fracturées : 4 à 40 jours,
  - limons, argiles, schistes fracturées : > 40 jours.

Des études au laboratoire en conditions statiques ont été menées sur différents COV pour estimer les temps de mise à l'équilibre pour le seul mécanisme de diffusion moléculaire. Il ressort que si les BTX, PCE, TCE, Cis-DCE, DBA et naphthalène nécessitent moins de 48 h pour la mise en équilibre dans une eau à 21°C (deux gammes de concentrations : 5 à 50 µg/l et 100 à 1200 µg/l), une eau à 10°C nécessite des durées de mise à l'équilibre plus longues :

- ◆ mise à l'équilibre des PCE, TCE < 52 h,
- ◆ mise à l'équilibre des CA, Cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE < 93 h,
- ◆ mise à l'équilibre des CV, 1,1,1-TCA, 1,1- et 1,2-DCA < 166 h.

Enfin, parmi une liste de 40 composés testés, deux composés sont à proscrire (le MTBE et les cétones) et plusieurs sont peu recommandés (1,1,2-TCA, xylènes et 1,1-DCA (erreur de 10 à 20 %)).

## RETOUR D'EXPÉRIENCE

Les résultats des programmes CIDISIR (Côme et al., 2005) et MACAOH n'ont cependant pas confirmé l'intérêt de ce préleveur (profils de concentration homogènes, peut-être en raison de l'absence de joints entre les PDB), notamment dans des aquifères peu épais et lorsqu'une caractérisation très détaillée est recherchée (pas de prélèvement de l'ordre de 50 cm).

Dans le cadre du programme MACAOH, le profil issu du PDB diffère de celui issu du préleveur d'eau interstitielle de l'IMFS/IFARE (exemple sur la Figure 52).

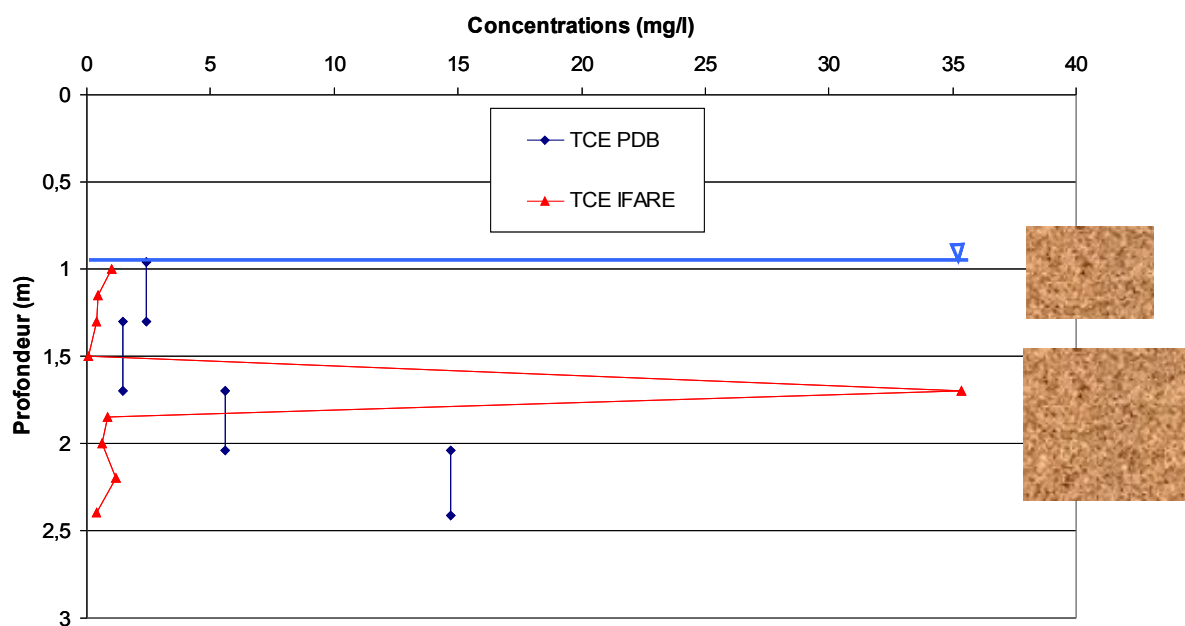


FIGURE 52 - PROFILS DE TCE MESURÉS DANS LE BASSIN SCERES À L'AIDE DU PDB ET DU PRÉLEVEUR D'EAU INTERSTITIELLE DE L'IMFS/IFARE

## AVANTAGES – LIMITATIONS :

Avantages :

- ◆ une grande facilité de mise en œuvre,
- ◆ un coût faible (temps passé sur le terrain, consommables),
- ◆ une absence de nettoyage car les sacs sont jetables,
- ◆ pas de limite théorique de la longueur de la chaîne de sacs.

## Limitations :

- la durée de l'échantillonnage (2 semaines minimum recommandée),
- des risques de mélange entre les tranches d'aquifère échantillonnées (absence de joints entre 2 PDB),
- un pas d'échantillonnage plus élevé que celui du DMLS (au minimum 30 cm contre 12 cm pour le DMLS).

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005.** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

**Divine C.E., Madsen L.L., Andrews S.D., Santangelo-Dreiling T., 2005.** Passive Diffusion Ground Water Samplers at a Site with Heterogeneous Hydrostratigraphy : Pilot Study Results. Ground Water Monitoring & Remediation, Winter 2005, 90-99.

**ITRC<sup>19</sup>** Diffusion Sampler Information Center. Site Web : <http://diffusionsampler.itrcweb.org>

**McClellan Air Force Base Environmental Management Directorate, 2000.** Passive Diffusion Membrane Samplers. Technology Application Analysis Report – Final report.

**Parker L.V., Clark C.H., 2002.** Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices, US Army Corps of Engineers.

**Parker L.V., Clark C.H., 2004.** Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices, Ground Water Monitoring & Remediation, 24, no.3, 111-123.

**USGS, 2001.** User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffusion Bag Samplers to obtain Volatile Organic Compound Concentrations in Wells Part 1 & 2. Prep. Vroblesky D.A.

**Vroblesky D.A., Hyde W.T., 1997.** Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in groundwater, Ground Water Monitoring & Remediation, v.17, 3:177-184.

**Vroblesky D.A., Campbell T.R., 2000.** Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations, Advances in Environmental Research, 5:1-12.

<sup>19</sup> Interstate Technology Regulatory Council

**13****ANNEXE VII****MATÉRIEL DÉDIÉ AU PRÉLÈVEMENT  
DE PHASE ORGANIQUE**



**FICHE N° 7.1 PRÉLEVEURS COMMANDÉS (PRÉLEVEURS À MESSAGER)****DÉVELOPPEUR/DISTRIBUTEUR**

Les préleveurs commandés sont d'un usage relativement courant et selon les distributeurs de nombreux modèles sont disponibles. Ils sont cependant tous basés sur le même principe.

**Dans le cadre de ce guide, ces préleveurs sont uniquement dédiés au prélèvement de la phase organique.**

**PRINCIPE**

Parmi les modèles existants, le dispositif commercialisé par la société SILEX International par exemple (Figure 53) est basé sur une mise en pression du préleveur pour maintenir la valve de remplissage fermée jusqu'à la profondeur d'échantillonnage souhaitée. Ce préleveur, fabriqué en acier inox, est disponible en diamètre 25 à 50 mm pour une longueur de tube de 60 cm. Les volumes de prélèvement varient de 200 à 960 mL.



**FIGURE 53 - EXEMPLE DE PRÉLEVEUR COMMANDÉ : LE DISCRETE INTERVAL SAMPLER (SOLINST MODEL 425).**

Avant la descente dans le piézomètre, le préleveur est mis sous pression (avec de l'air ou de l'azote) de façon à fermer la valve de remplissage. La pression appliquée dans le préleveur est calculée pour être supérieure d'environ 1 bar à la pression environnante au niveau du prélèvement souhaité.

L'opérateur descend ensuite le préleveur dans l'ouvrage à échantillonner. La valve de remplissage reste fermée durant la descente. Lorsque le préleveur est descendu à la profondeur voulue, l'opérateur dépressurise le préleveur en ouvrant la vanne du tuyau de mise en pression. La valve s'ouvre et laisse pénétrer la phase organique dans le préleveur.

Avant de remonter le préleveur, la pression initiale est réappliquée (1 bar supérieure à la pression environnante) ce qui ferme la valve de remplissage et conserve l'échantillon de phase organique sous pression.

Le Pneumo-Bailer, distribué par la société BESST INC. (Etats-Unis), est similaire mais permet le prélèvement jusqu'à des profondeurs plus importantes.

## AVANTAGES - LIMITATIONS

Avantages :

- ◆ relative rapidité et facilité de mise en œuvre,
- ◆ coût faible (temps passé sur le terrain, consommables),
- ◆ préleveur adapté au prélèvement de phase organique mobile lorsque celle-ci est présente au fond d'un piézomètre (cf. fiche 4.1).

Limitations :

- ◆ mélange possible d'eau et de phase organique dans le préleveur.

## DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

**Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005.** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

**Parker L.V., Clark C.H., 2002.** Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices, US Army Corps of Engineers.

**Parker L.V., Clark C.H., 2004.** Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices, Ground Water Monitoring & Remediation, 24, no.3, 111-123.

Site internet de la société SOLINST : [www.solinst.com](http://www.solinst.com)

Site internet de la société BESST INC. : [www.besstinc.com](http://www.besstinc.com)

## PRESENTATION DES PARTENAIRES

### ADEME



L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) est un établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle conjointe du ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Elle participe à l'élaboration et à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines :

- ◆ la gestion des déchets,
- ◆ la préservation des sols,
- ◆ l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables,
- ◆ la qualité de l'air,
- ◆ la lutte contre le bruit,

et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

L'ADEME soutient également des actions et des programmes de Recherches et Développement, afin de promouvoir l'approfondissement des connaissances et l'émergence de nouvelles techniques et méthodes.

Enfin, ADEME-Editions propose plus de 300 ouvrages (guides techniques ou méthodologiques, résultats d'études, états de l'art, plaquettes, cédéroms...). L'ADEME organise également des journées techniques, des colloques et édite une lettre mensuelle « ADEME & VOUS ».

L'ADEME est présente dans chaque région grâce à 26 délégations régionales.

Pour en savoir plus : [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

### BURGEAP



BURGÉAP est un bureau d'études indépendant dont les domaines d'intervention sont l'environnement et l'aide publique au développement et qui se déclinent dans les principales activités suivantes : sites et sols pollués (diagnostic, risques sanitaires, dépollution), déchets, management environnemental, pollution de l'air et odeurs, protection des ressources en eau et pollutions diffuses, grands travaux de génie civil, hydrologie/hydraulique, hydrobiologie, eaux pluviales et eaux usées, services publics essentiels (desserte en eau potable, assainissement, santé, énergie).

BURGÉAP réalise des études de toutes natures et l'ingénierie de projets : conseils, expertises, études préliminaires, identification de projets, avant-projets sommaires et détaillés, assistance technique, maîtrise d'œuvre de travaux, gestion de projets, formation, organisation de services.

La société est composée de 240 personnes, répartis sur 13 sites métropolitains (Paris, Avignon, Lyon, Strasbourg, Arras, Bordeaux, Toulouse, Avon, Marseille, Grenoble, Quimper, Tours, Clermont-Ferrand) et sur une quinzaine de localisations à l'International (principalement en Afrique, Amérique latine, Proche/Moyen-Orient et Asie du Sud-Est).

Fondé en 1947, BURGÉAP est reconnu pour son expérience et la qualité de ses prestations. Qualifié par l'OPQIBI pour son savoir-faire technique, il a obtenu la certification ISO 9001 en 1998.

Situé au carrefour de la demande socio-économique et de la recherche scientifique et technologique, BURGÉAP a de tout temps fait de son investissement en Recherche & Développement l'une de ses priorités. Les thématiques phares ont trait à la caractérisation et aux transferts des polluants organiques, aux technologies in situ de dépollution et à la modélisation numérique (eau, multiphasique, thermie, polluants).

## INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE



L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les énergies du transport du XXI<sup>e</sup> siècle. Il apporte aux acteurs publics et à l'industrie des solutions innovantes pour une transition maîtrisée vers les énergies et matériaux de demain, plus performants, plus économiques, plus propres et durables.

Pour remplir sa mission, l'IFP poursuit 5 objectifs stratégiques complémentaires :

- ◆ repousser les limites du possible dans l'exploration et la production du pétrole et du gaz
- ◆ transformer le maximum de matière première en énergie du transport
- ◆ développer des véhicules propres et économes en carburant
- ◆ diversifier les sources de carburants
- ◆ capter et stocker le CO<sub>2</sub> pour lutter contre l'effet de serre.

Son école d'ingénieurs, partie intégrante de l'IFP, prépare les générations futures à relever ces défis.

Les programmes de R&D de l'IFP dans le domaine de la gestion des sites pollués lui ont permis de développer une expertise sur 3 familles de polluants : produits pétroliers, produits de pyrolyse et solvants chlorés. L'IFP est particulièrement intéressé à l'identification des polluants, au développement de procédés de dépollution et à la modélisation numérique du devenir de ces polluants. Ces programmes, qui dépendent du centre de résultats Raffinage-Pétrochimie de l'IFP, ont d'ores et déjà donné naissance à des solutions commercialisées sur le marché, notamment le Pollut-Eval.

La participation active de l'IFP, depuis 2001, au programme d'étude MACAOH, cofinancé par l'ADEME, a permis d'approfondir les aspects liés à l'atténuation des solvants chlorés.

## INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES (IMFS) – INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT (IFARE)



L'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS, UMR 7507) est une unité mixte de recherche qui dépend du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Louis Pasteur (ULP) de Strasbourg. Il a pour vocation la recherche fondamentale et finalisée dans les secteurs de la mécanique des fluides « Fluides et Environnement » et de la mécanique des matériaux « Matériaux et Santé ». Chacun de ces secteurs regroupent des projets thématiques dont ceux de l'équipe « Hydrodynamique et Transfert en Milieu Poreux (HTMP) ».

Un des domaines d'application de ses activités est la protection des ressources en eaux souterraines contre les pollutions. Les problèmes liés aux transferts de polluants miscibles ou non miscibles en milieu poreux hétérogène sont abordés en laboratoire à différentes échelles

d'observations, tout en s'appuyant sur un important travail de modélisation numérique. Les recherches menées par l'équipe HTMP se proposent d'améliorer les connaissances sur les 3 axes suivants :

- axe 1 : modélisation des transferts, approche inverse et paramétrisation par changement d'échelle en milieu poreux hétérogène,
- axe 2 : transferts de substances réactives et processus couplés,
- axe 3 : déplacements polyphasique et multicomposants avec échanges entre phases.

Sur l'axe 3, l'IMFS a une forte expérience reconnue de plus de 30 ans dans l'étude des mécanismes de pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures et leurs dérivés. Dans ce domaine, le groupe d'animation de la recherche « IFARE » (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) de l'IMFS ouvre des perspectives supplémentaires dans le cadre de travaux sur les transferts de solvants chlorés réalisés sur la plate forme expérimentale SCERES implantée sur le campus du CNRS à Strasbourg.

## INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES DE TOULOUSE



Créé en 1918, l'IMFT était au début un laboratoire de Recherches en Hydraulique connu pour ses études expérimentales sur modèles réduits. Tourné aujourd'hui vers la modélisation des systèmes complexes, il est devenu un des tout premiers laboratoires de recherche en mécanique des fluides en France. Il compte environ 100 permanents et 100 doctorants, post-doctorants et stagiaires regroupés autour des deux missions principales : la recherche et la formation par la recherche. L'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) est une Unité Mixte de Recherche (UMR) placée sous la triple tutelle de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP-ENSEEIH), du CNRS (Département des Sciences pour l'Ingénieur) et de l'Université Paul Sabatier (UFR MIG).

Les travaux de recherche effectués à l'IMFT ont de nombreuses retombées, notamment dans les domaines de l'énergie, des transports, des procédés, de l'environnement et de la santé. Ils peuvent être regroupés autour de trois grandes orientations scientifiques :

- les instabilités hydrodynamiques, la transition vers la turbulence, la turbulence développée, dans des écoulements de référence monophasiques, multiconstituants ou polyphasiques,
- les transferts dans les milieux poreux avec changements de phases, réactions chimiques ou biochimiques,
- le changement d'échelles, associé à la modélisation des processus de transfert dans les milieux naturels.

Au sein de l'IMFT, le Groupe d'Etudes sur les Milieux Poreux oriente l'ensemble de ces activités vers l'analyse et la modélisation des transferts à l'intérieur ou à la surface de milieux poreux, avec un intérêt particulier pour des milieux comme les sols, les nappes souterraines, les milieux fracturés, les matériaux de construction, les membranes. Ces milieux sont fondamentalement hétérogènes par leur structure et le siège de multiples phénomènes appelant des connaissances provenant de champs scientifiques très différents comme la mécanique des fluides, la physico-chimie, la microbiologie, la thermodynamique...

## LES AUTEURS

**Jean-Marie CÔME**

BURGEAP  
19, rue de la Villette - 69425 Lyon Cedex 03  
Tel : 04 37 91 20 61  
Fax : 04 37 91 20 69  
Mobile : 06 85 07 27 36  
e-mail : jm.come@burgeap.fr  
web : www.burgeap.fr

**Frank HAESELER**

Département Géochimie  
Institut Français du Pétrole  
1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 Rueil-Malmaison Cedex  
Tel : 01 47 52 64 04  
e-mail : frank.haeseler@ifp.fr

**Sébastien KASKASSIAN**

BURGEAP  
19, rue de la Villette - 69425 Lyon Cedex 03  
Tel : 04 37 91 20 55  
Fax : 04 37 91 20 69  
Mobile 06 85 07 27 36  
e-mail: s.kaskassian@burgeap.fr  
web : www.burgeap.fr

**Michel QUINTARD**

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
Allée du Professeur Camille Soula - 31400 TOULOUSE  
Tel : 05 61 28 59 21  
Fax : 05 61 28 59 93  
e-mail: Michel.Quintard@imft.fr

**Olivier RAZAKARISOA**

IMFS-IFARE (UMR 7507)  
Campus du CNRS, 23 rue du loess – BP 20 - 67037 STRASBOURG Cedex  
Tel 03 88 10 67 97  
e-mail: olivier@imfs.u-strasbg.fr

**Marcel ROPARS**

Département Biotechnologies  
Institut Français du Pétrole  
1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 Rueil-Malmaison Cedex  
Tel : 01 47 52 62 34  
Fax : 01 47 52 70 01  
e-mail: marcel.ropars@ifp.fr

**Gerhard SCHÄFER**

IMFS-IFARE (UMR 7507)  
Campus du CNRS, 23 rue du loess – BP 20 - 67037 STRASBOURG Cedex  
Tel : 03 88 10 67 90  
e-mail : schafer@imfs.u-strasbg.fr