



# Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués

Les Diagnostics - Objectifs, enjeux & moyens

La mesure des hydrocarbures flottants

Application au cas pratique du 10 juin 2008

Stéfan COLOMBANO, Valérie GUERIN, Alain SAADA (BRGM)  
David HIEZ (TAUW France)  
Hans BOMER (AGROLAB France)



AGROLAB France



TAUW France



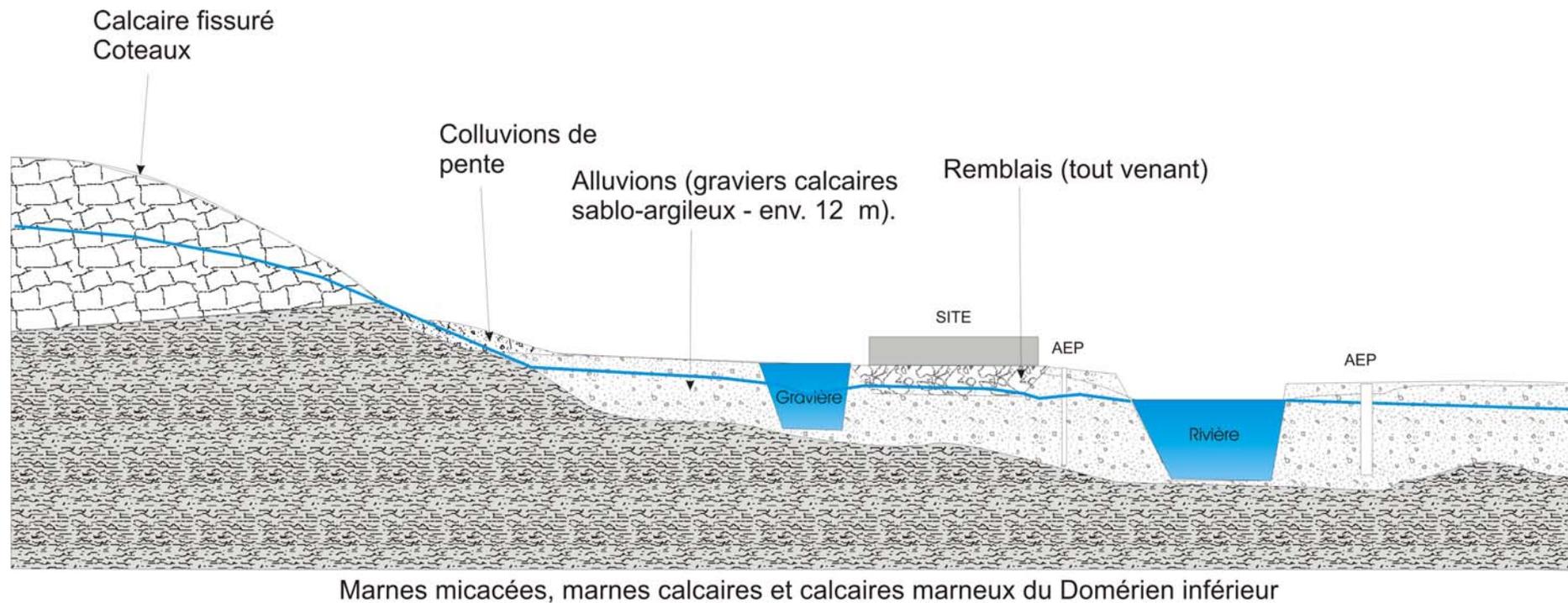
Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Contexte

- > Usine bourguignonne en activité (laminage à froid - étirage)
  
- > Contexte géologique :
  - **Calcaires du Bajocien et du Bathonien inférieur (Dogger) entaillés par les vallées jusqu'aux marnes liasiques sur lesquelles reposent les alluvions modernes**
  
  - **Implantation du site : alluvions de la partie basse de la vallée**
  
- > Contexte hydrogéologique :
  - **Alluvions : aquifère libre à porosité d'interstices constitué de graviers calcaires sablo-argileux**
  
  - **Hétérogénéité des terrains : présence de passées graveleuses dans les niveaux fins ou au contraire de lentilles argileuses dans les horizons grossiers**
  
  - **Epaisseur des alluvions : 12 m**

# Coupe hydrogéologique interprétative



**> Usages des eaux souterraines et superficielles :**

- Site localisé entre 2 captages d'alimentation en eau potable :
  - en amont immédiat (captage non utilisé)
  - 500 m en aval (captage utilisé)
- Site localisé à 300 m d'une rivière de catégorie 1 (usages piscicole et récréatif)

**> Perméabilité importante de l'aquifère ( $1.10^{-3}$  m/s )**

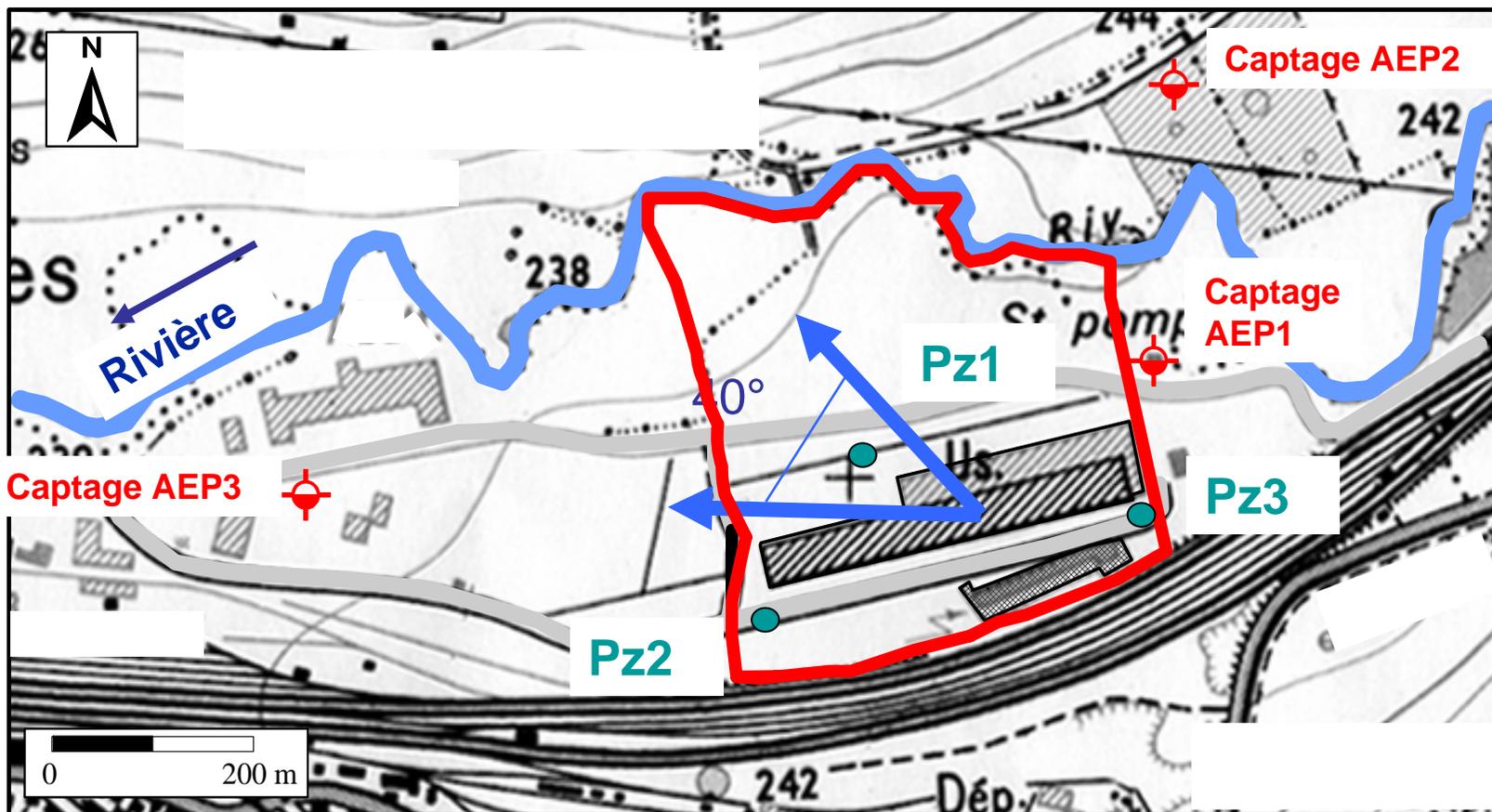
**> Fluctuation importante du toit de la nappe (- 4 à - 8 m)**

**> Variations importantes du sens d'écoulement des eaux (40°)**

**> Surveillance environnementale du site industriel :**

- Arrêté du 2 février 1998 - Section III : Surveillance des eaux souterraines (art. 65 b)

# Situation



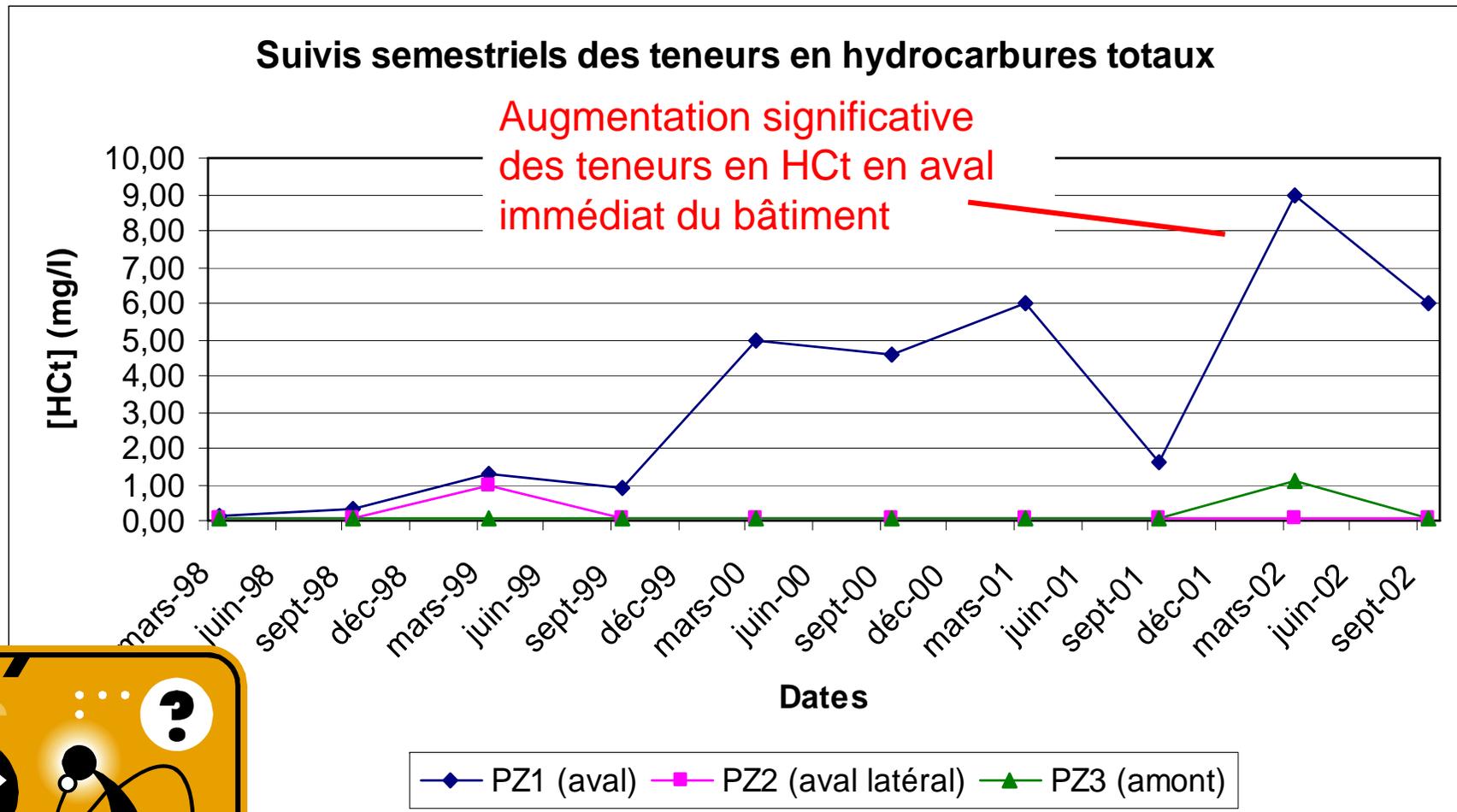
● : Captage d'eau potable

→ : Sens d'écoulement des eaux souterraines

● : Piézomètre



# Surveillance des eaux souterraines

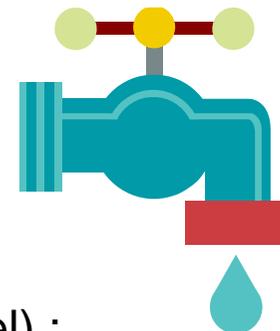


# Caractérisation de la source

> Quelle est l'origine des HC ?

> **Besoin de caractériser la source pour savoir :**

- Si la source continue à être alimentée :  
**le robinet est-il fermé ?**
- Quelle est la nature de la source (essence, gasoil, fuel) :  
les conséquences en terme de risque pour la santé, de capacité de transfert, de capacité d'atténuation naturelle, et de coût de dépollution seront différents.



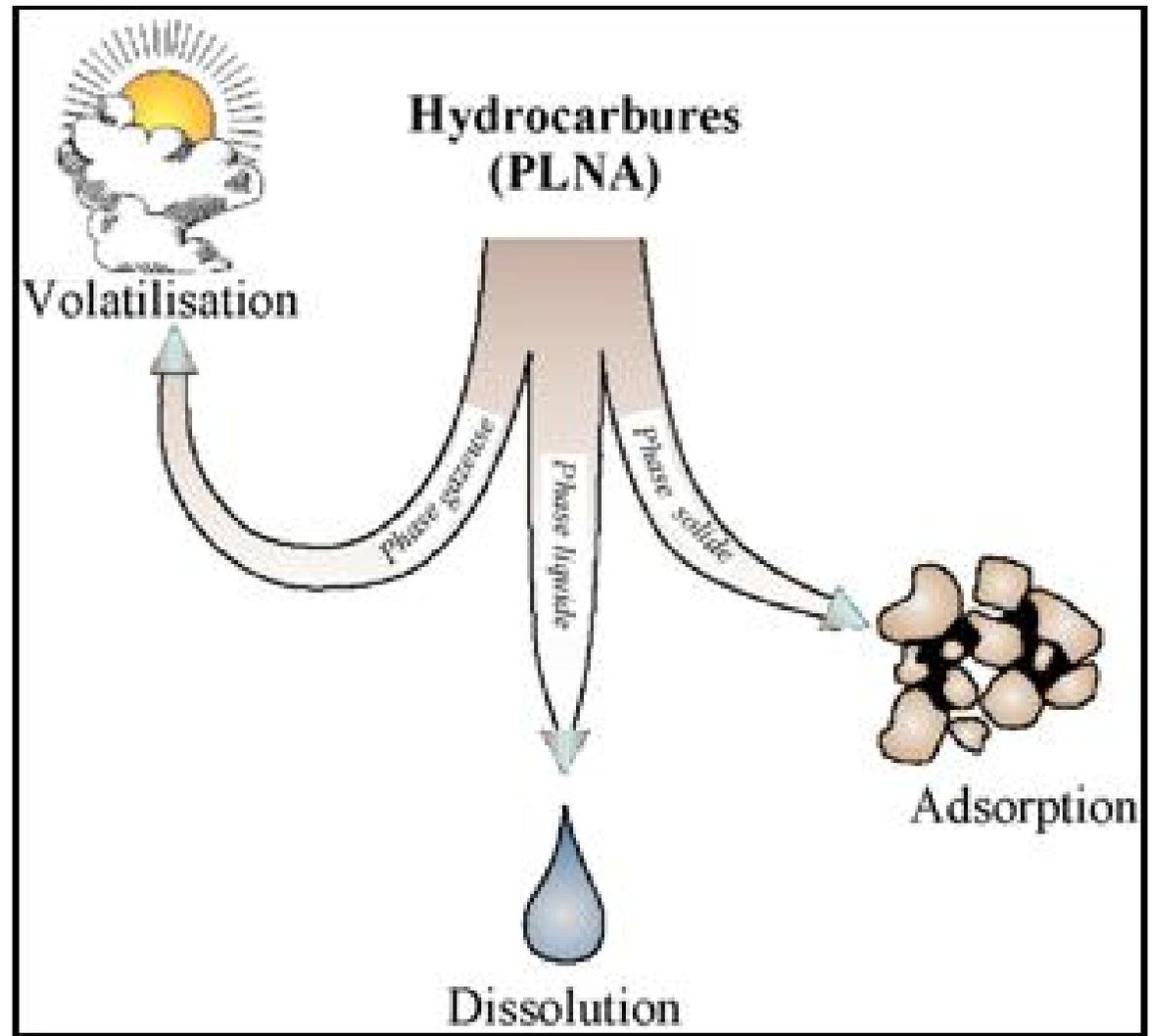
**Nécessité de bien caractériser  
le type d'hydrocarbures**



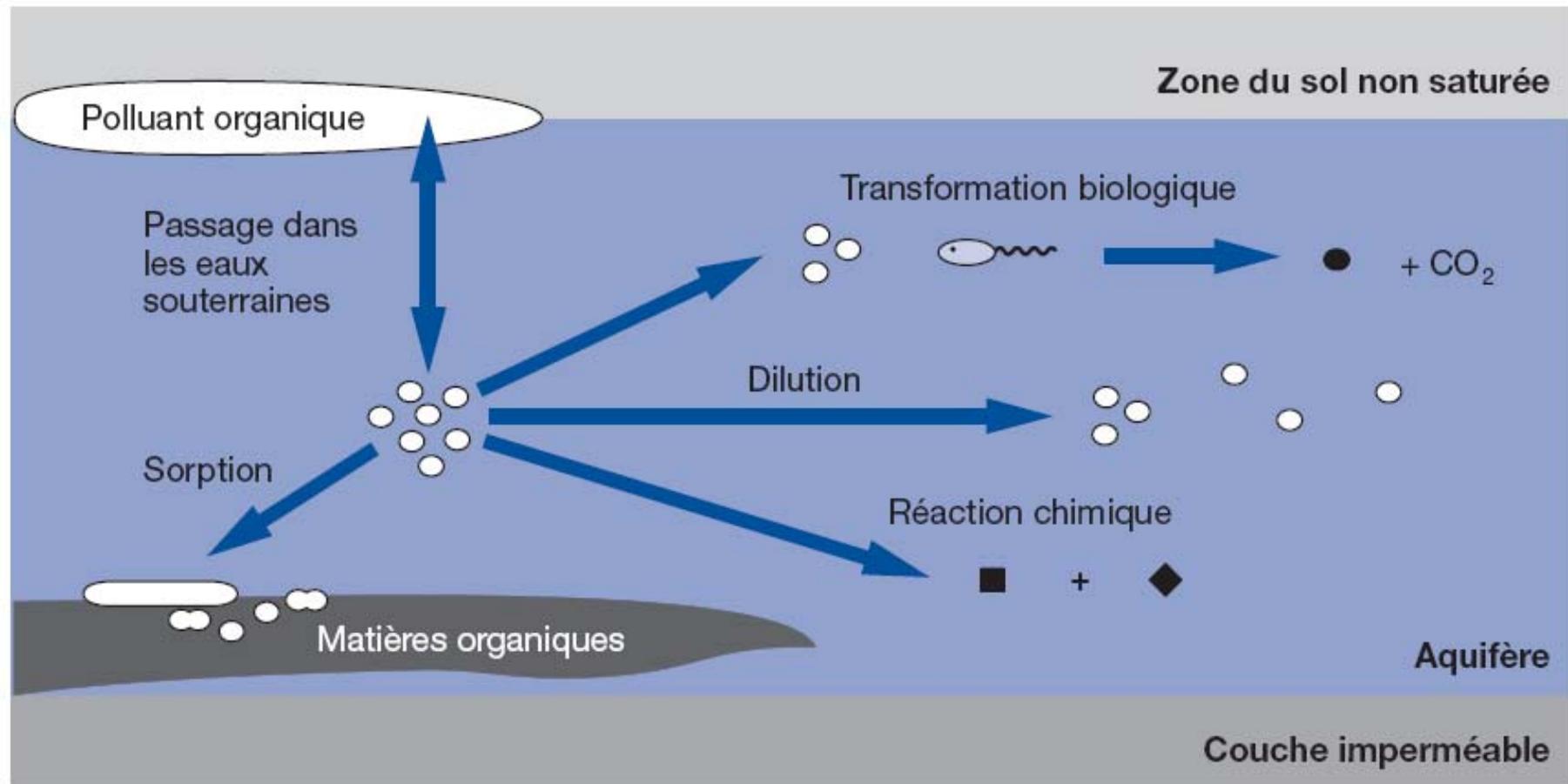
# Origine et délimitation de la source

Utilisation des propriétés des hydrocarbures à se répartir :

- > Dans les gaz
- > Dans les eaux
- > Sur la matrice solide



# Devenir des hydrocarbures dans le sous-sol



EAWAG news 52



Service EPI / Unité SSP

Vendredi 19 septembre 2008

# Mesures semi-quantitatives vs mesures qualitatives

## > Mesures semi-quantitatives (par indice) :

- Tubes ou plaquettes colorimétriques
- PID ou FID
- Analyses Infra-rouge
- Analyses gravimétriques
- Immunoessais

## > Objectifs :

- Quantification d'une teneur
- Cartographie d'une zone (pre-screening)

# Mesures semi-quantitatives vs mesures qualitatives

## > Mesures qualitatives :

- Chromatographie
- TPH
- Par composés

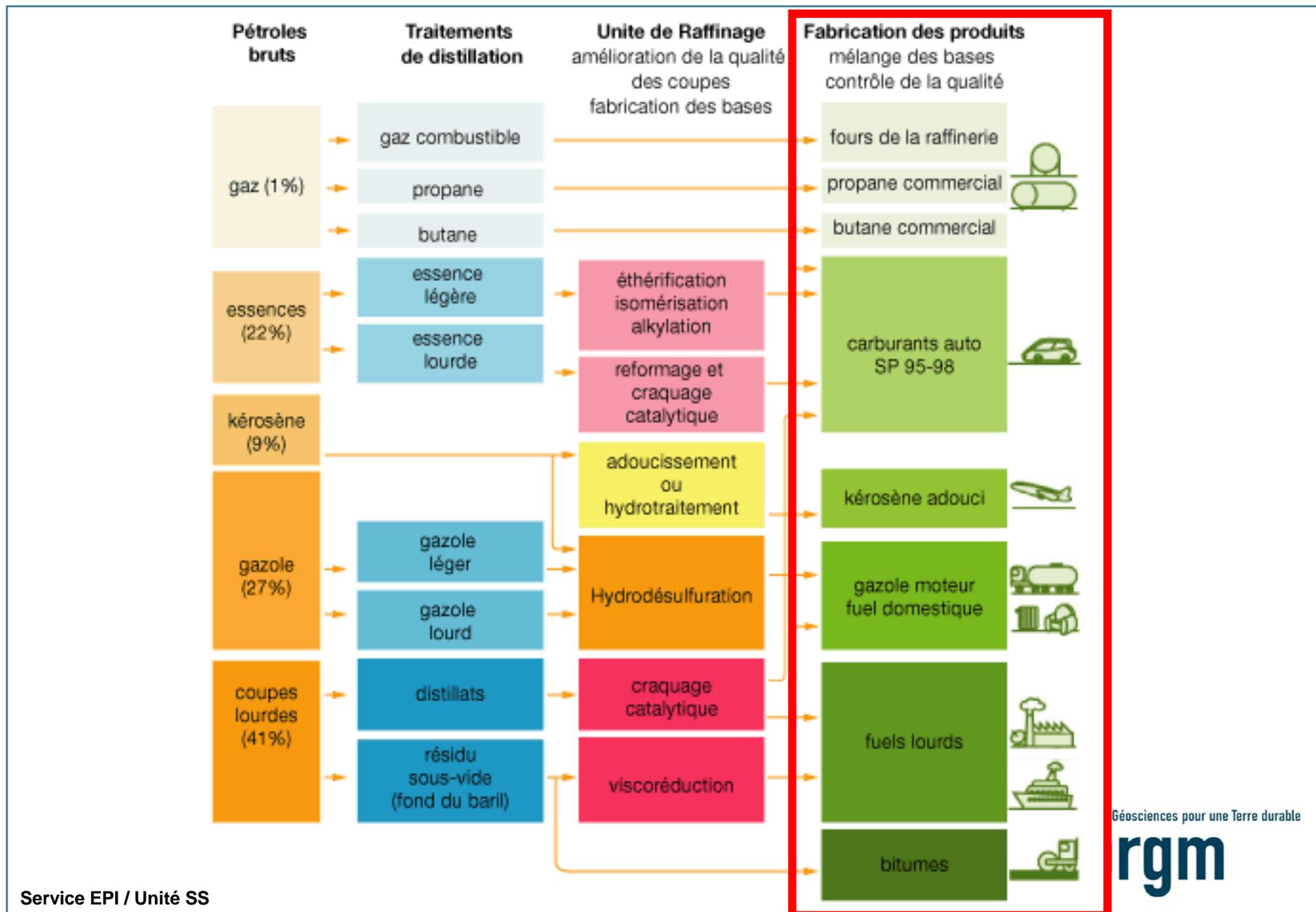
## > Objectifs :

- Quantification d'une teneur
- Cartographie d'une zone
- Identification du produit
- Mobilité du composé et propriétés comportementales
- Evaluation des risques sanitaires

# De quel type d'hydrocarbures pétroliers s'agit-il ?

Il existe de nombreux types d'hydrocarbures pétroliers différents :

- > Mélange constitué de milliers de composés (> 100.000)
- > Formé majoritairement de chaîne linéaire et cyclique de carbone et d'hydrogène
- > 250 sont identifiés
- > 40 pour lesquels des valeurs toxicologiques existent



Géosciences pour une Terre durable

**rgm**

# Les hydrocarbures pétroliers

Nombre de Carbone	Volatil	Nom	Utilisation actuelle
C1	Gaz	Méthane	Pétrolier : Perdu ; Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C2	Gaz	Ethane	Pétrolier : Perdu ; Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C3	Gaz	Propane	GPL
C4	Gaz	Butane	GPL
C5-C7	Oui (L)	Naphtas	Pétrochimie
C5-C10 (1)	Oui (L)	Essence	Carburants ; solvants
C9-C20 (1-2)	+/- (L)	Kérosène Gas-oil	Carburant, chauffage
C12-C20 (2)	+/- (L)	Huiles	Lubrifiants
C14-C26 (2)	non	Gas-oil lourd	Chauffage, production électrique, moteurs industriels
C20-C40 (2)	non	Goudron	Revêtements routiers et couverture, étanchéité, protection

(1) : (présence d'aromatiques) - (2) : (présence de HAP)

# Les hydrocarbures pétroliers

## > Tendances générales:

- Nombre d'atomes de carbone 

- solubilité 

- biodégradabilité 

- volatilisation 

- adsorption 

- Aromaticité

- solubilité 

- biodégradabilité 

- Ramification, cyclisation

- biodégradabilité 

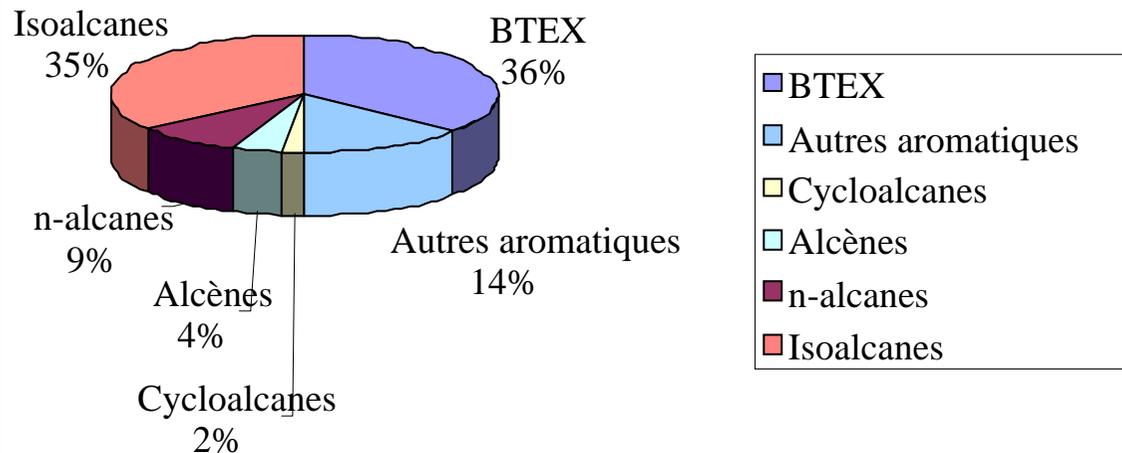
## > Différents types de carburants :

### Essences

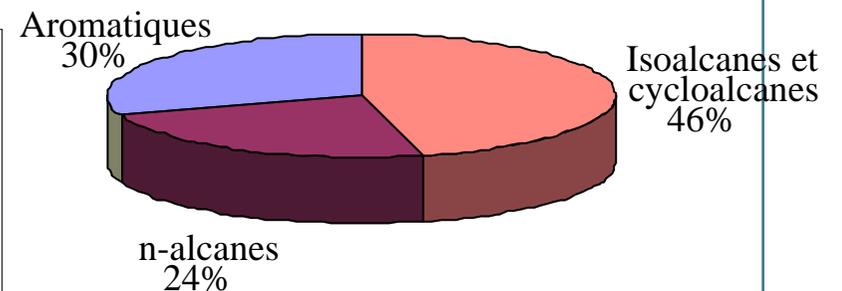
- n C : 5 - 10
- d : 0.72 - 0.77
- additifs (MTBE ; ETBE)

### Gazoles

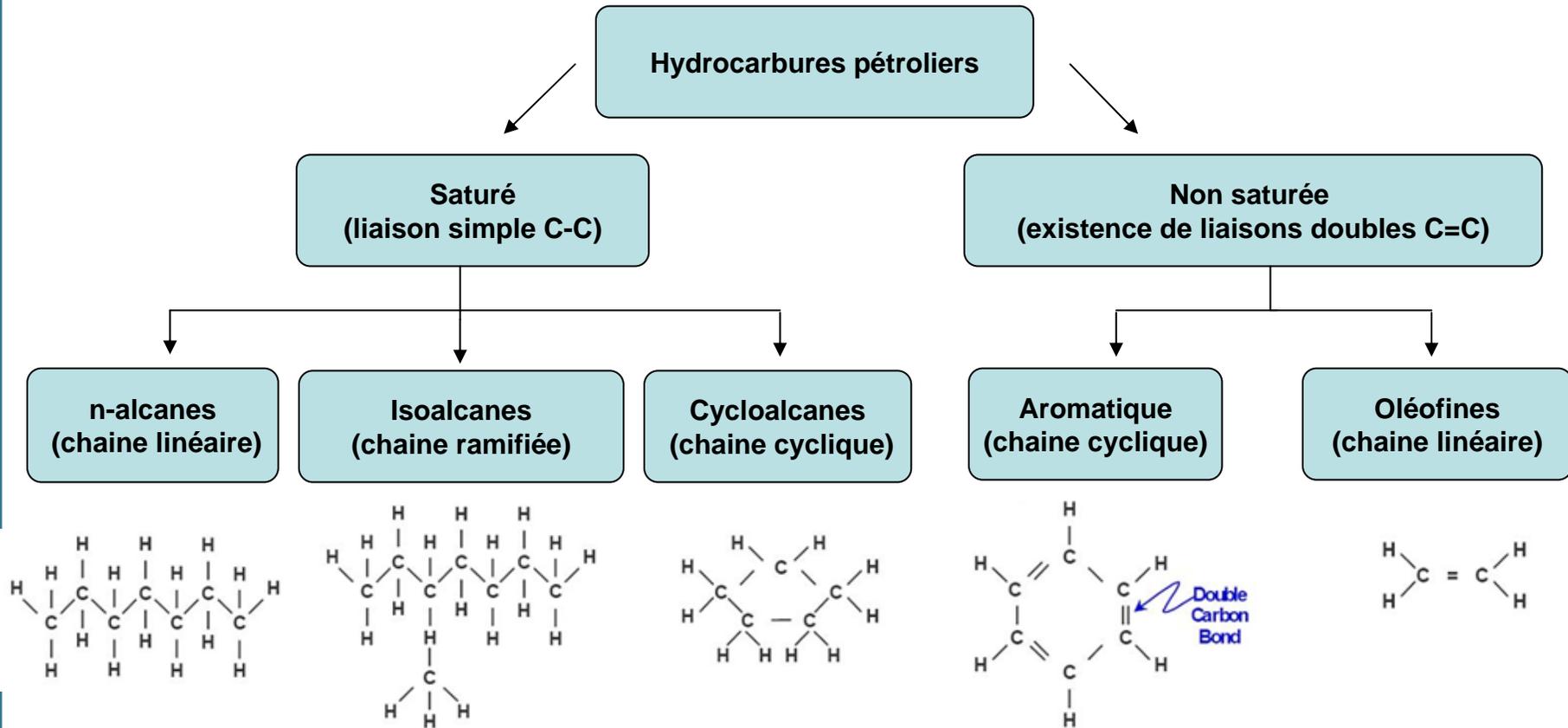
- n C : 11-25
- d : 0.82 - 0.86



*Marchal et al., 2003*



# Les hydrocarbures pétroliers



# Prise en compte du milieu air

## Pourquoi prendre en compte le milieu air ?

- Pour évaluer l'exposition par inhalation
- Pour permettre de localiser de manière indirecte la source de pollution

## Rappel : la mesure de gaz permet d'appréhender la contamination

- Mesure directe de la présence d'une contamination : loi de Raoult, Johnson et Ettinger ...
- Mesure indirecte : production de gaz issus de l'activité biologique au sein d'un environnement contaminé par des substances biodégradables (produits ultimes, minéralisation)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{S}$



# Prise en compte du milieu air

## > Mesures des gaz du sol via des piezairs et dans l'air ambiant (air extérieur et air intérieur) :

- Mesures orientées sur site par des mesures semi-quantitatives (PID + tubes colorimétriques Dräger) + mesures quantitatives
- 12 points de contrôles/mesures

Composés	Concentrations - gaz des sols ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	moy	min	max
Benzène	3,93E+01	1,44E+01	1,55E+02
Toluène	4,17E+01	1,44E+01	1,55E+02
Ethylbenzène	1,52E+02	1,44E+01	6,90E+02
Méta- et Paraxylène	9,57E+02	1,44E+01	5,03E+03
Orthoxylène	8,63E+02	1,44E+01	4,60E+03
Naphtalène	5,37E+01	1,44E+01	1,55E+02
Xylènes (Totaux)	2,67E+03	1,96E+02	9,48E+03
HC ali. C6-C8	2,54E+04	1,36E+03	1,24E+05
HC ali. C8-C10	5,83E+04	1,51E+03	2,50E+05
HC ali. C10-C12	2,51E+04	9,60E+02	6,50E+04
HC ali. C12-C16	1,02E+04	4,80E+02	4,00E+04
HC ar. C8-C10	3,28E+01	2,30E+01	4,45E+02
HC ar. C10-C12	2,62E+01	2,07E+01	5,96E+02
HC ar. C12-C16	2,10E+01	1,43E+01	4,25E+02

## > Les différents types de prélèvements d'air : INERIS

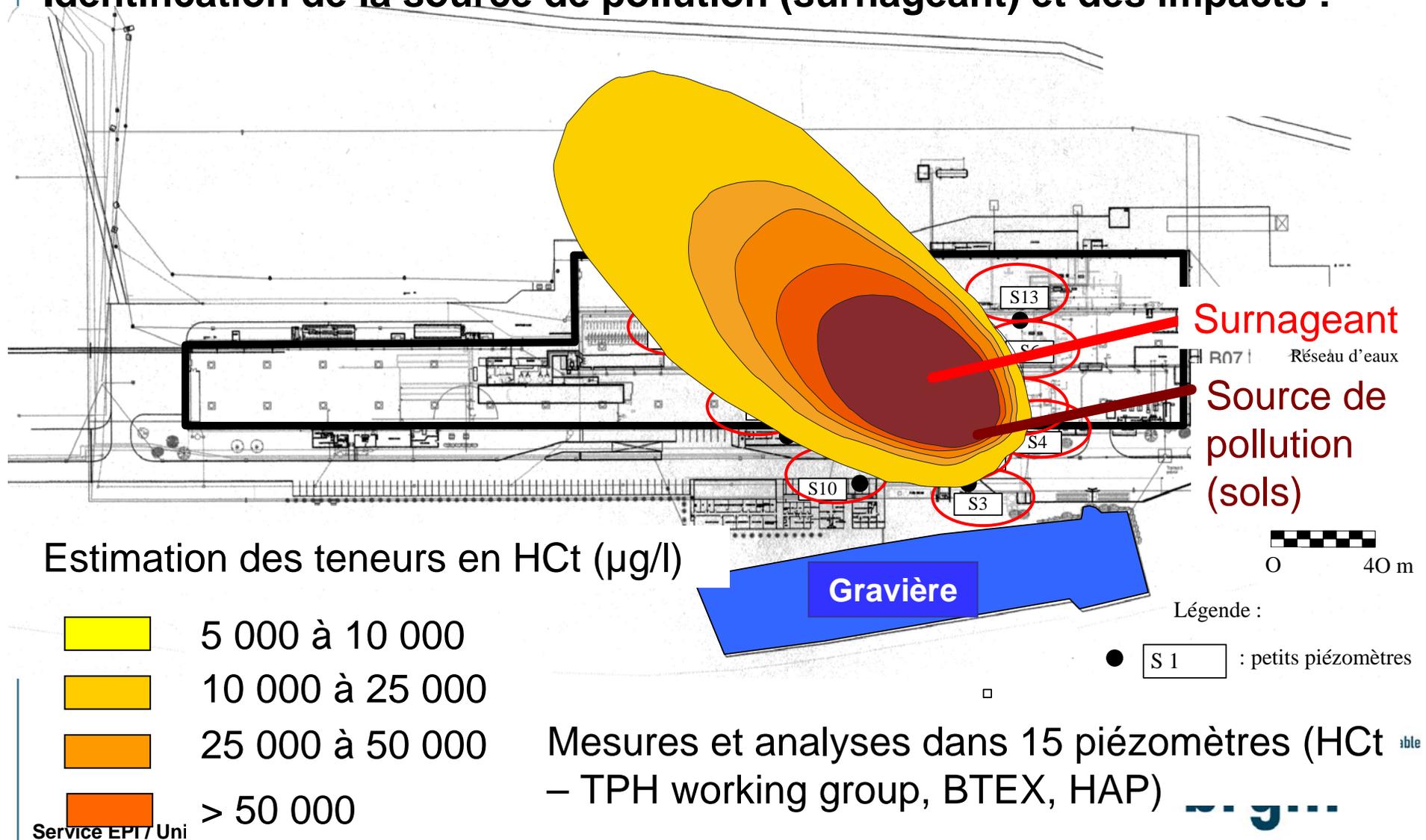


Géosciences pour une Terre durable

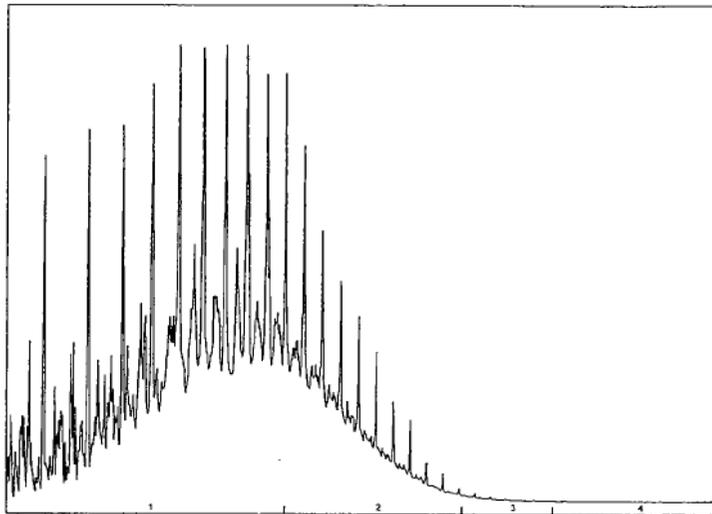
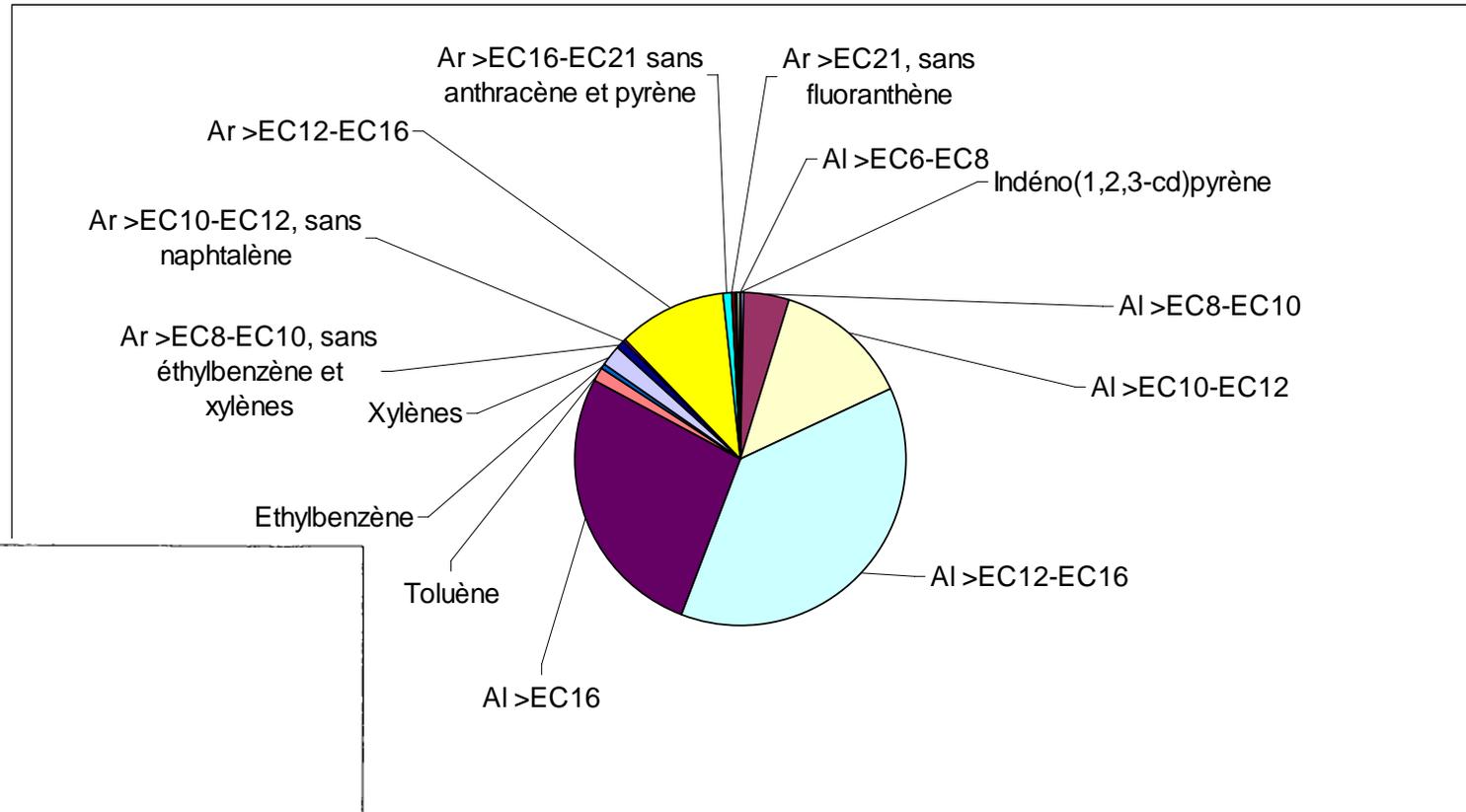
**brgm**

# Prise en compte du milieu eaux

Identification de la source de pollution (surnageant) et des impacts :



# Identification du type de pollution



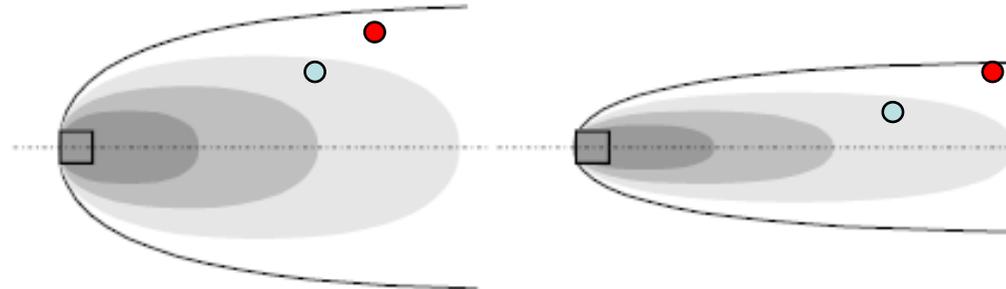
Hydrocarbures pétroliers de type gasoil

# Intégration de l'hydrogéologie

Aquifère homogène à perméabilité élevée

gradient faible

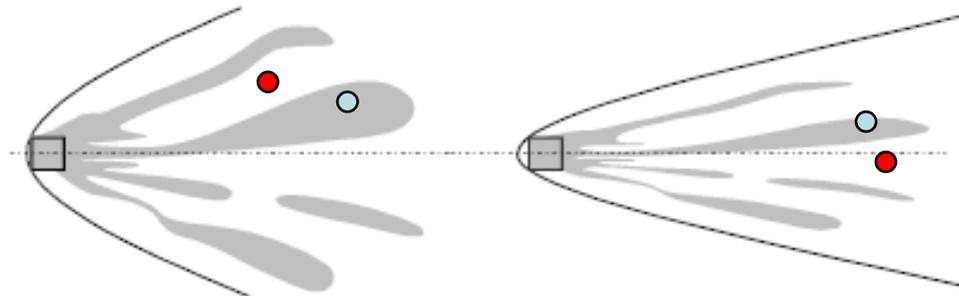
gradient élevé



Aquifère hétérogène, à faible perméabilité

gradient faible

gradient élevé

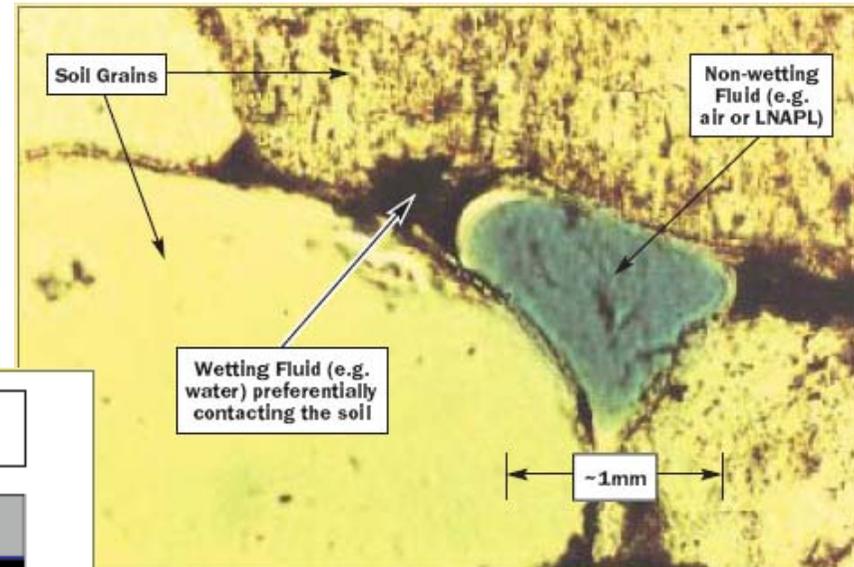


○ Piézomètre bien placé

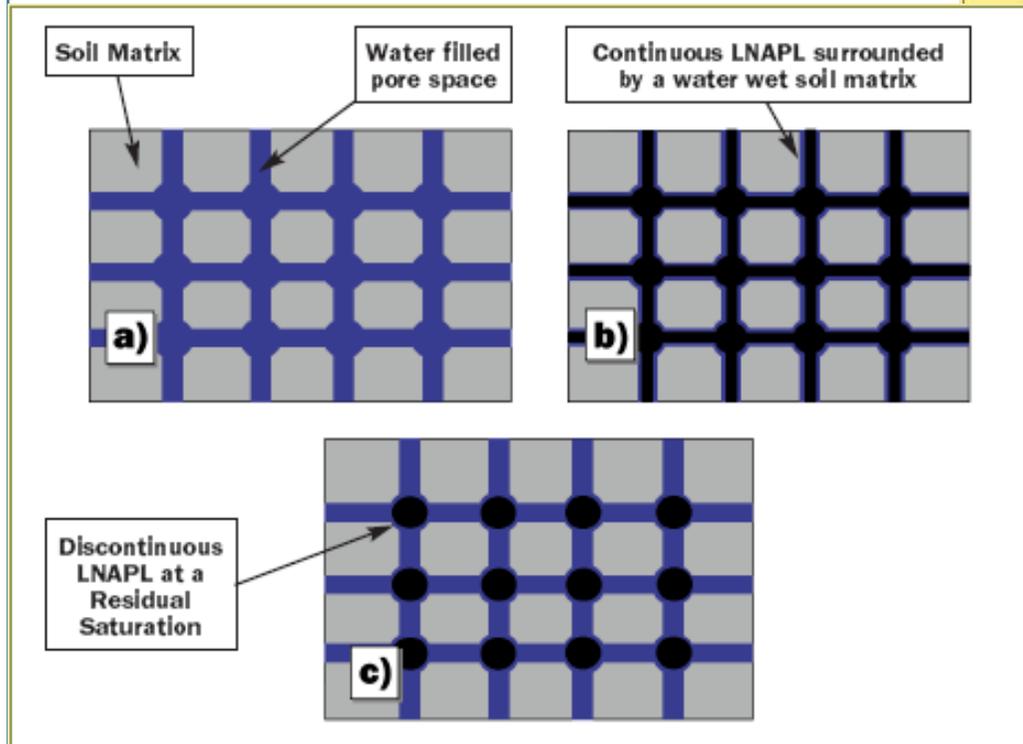
● Piézomètre mal placé

# Intégration du comportement des hydrocarbures pétroliers

Présence de plusieurs phases dans un milieu poreux granulaire



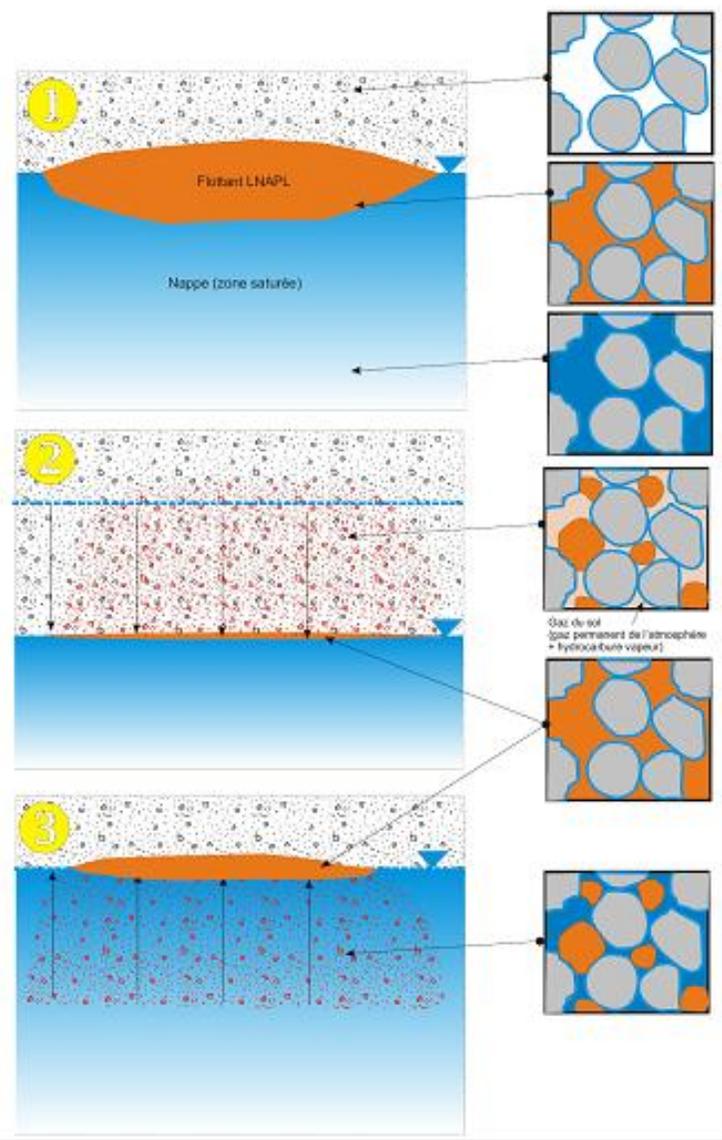
Wilson et al., 1990



Wilson et al., 1990

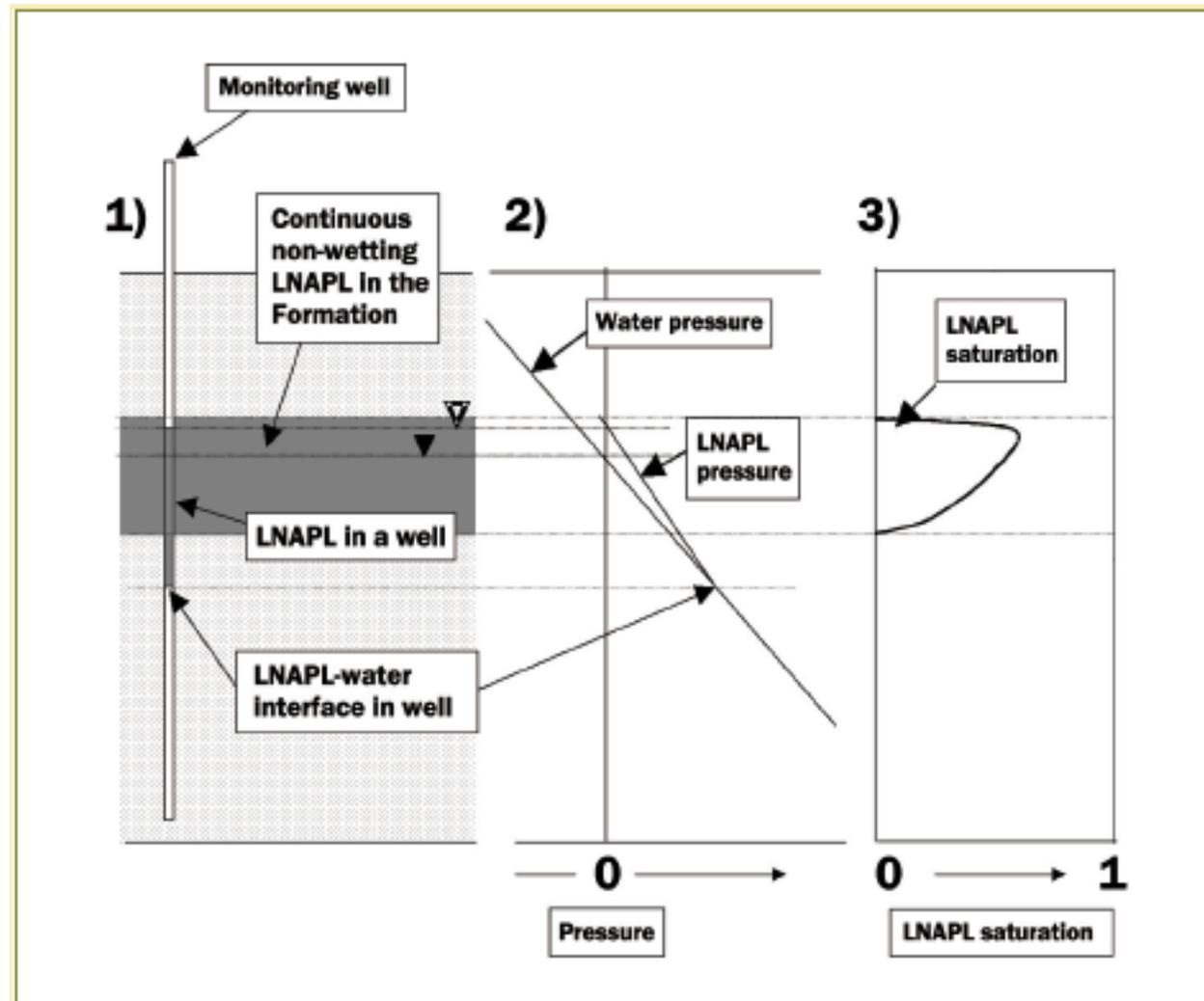
NAPL en phase continue et discontinue (résiduel) dans un milieu poreux fracturé schématique

# Intégration du comportement du surnageant



Comportement des hydrocarbures flottants lors d'un déversement accidentel ou de fuites chroniques d'hydrocarbures

Conceptualisation du NAPL dans le piézomètre et dans la formation géologique adjacente : cas d'un milieu poreux uniforme avec un niveau de nappe stable



API, 2003

Service EPI / Unité SSP

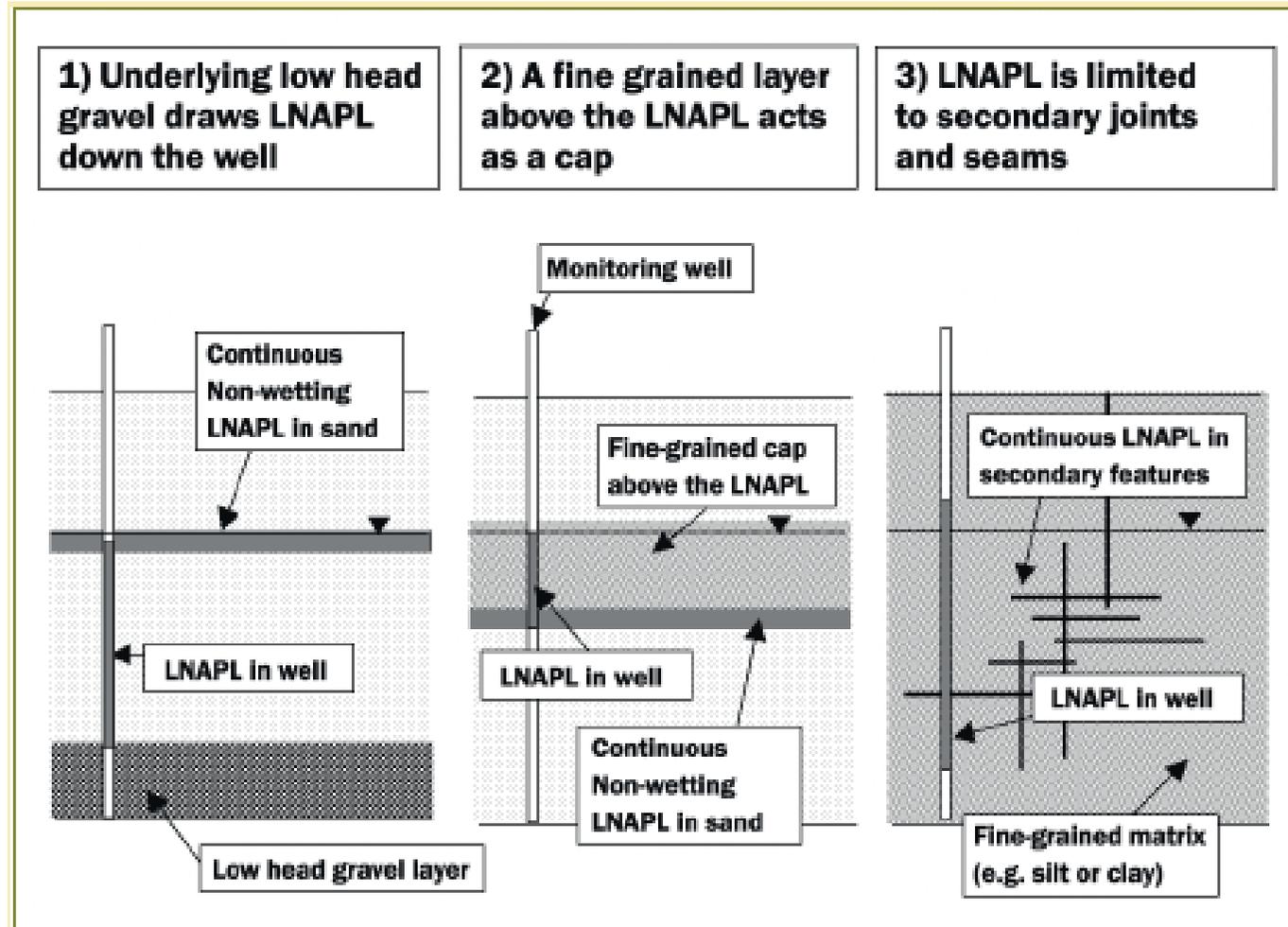
Vendredi 19 septembre 2008

Terre durable

> 25

# Epaisseur réelle de surnageant

- > Variations de la hauteur de NAPL dans les piézomètres selon les conditions du site

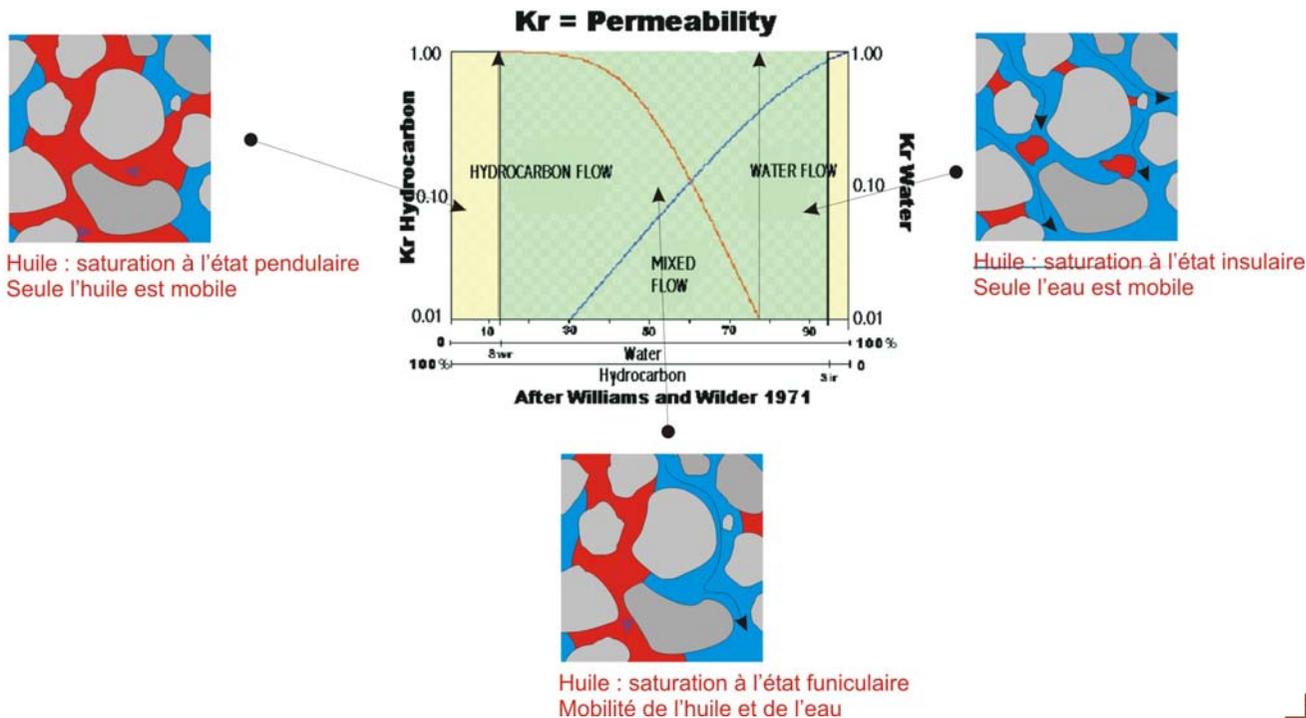


API, 2003

## > Détermination du volume de source (surnageant) :

- Volume de sol
- Quantité de polluant.

### Volume de polluant en zone non saturée



On peut relier l'épaisseur de surnageant dans le piézomètre et au dessus de la surface libre :

$$H_N = \Delta Z_{AN} * \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_N}$$

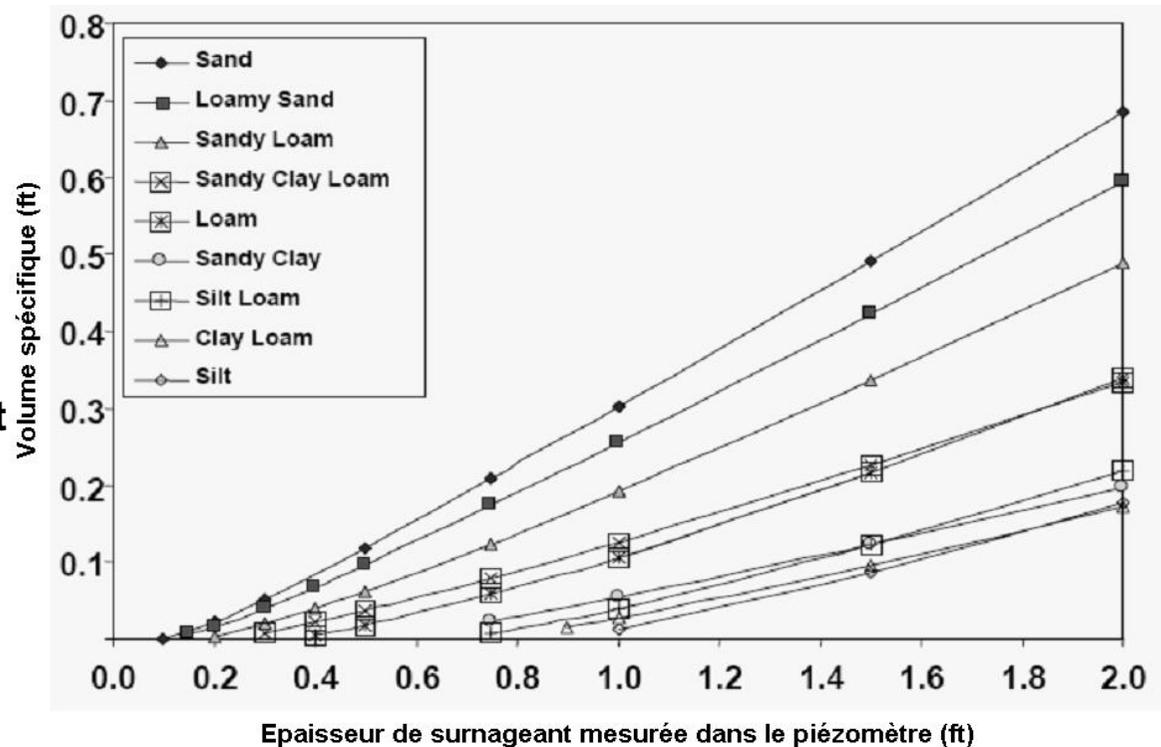
**HN = épaisseur de LNAPL mesurée dans le puits (m)**

**$\Delta Z_{AN}$  = épaisseur de LNAPL au dessus de la surface libre (m)**

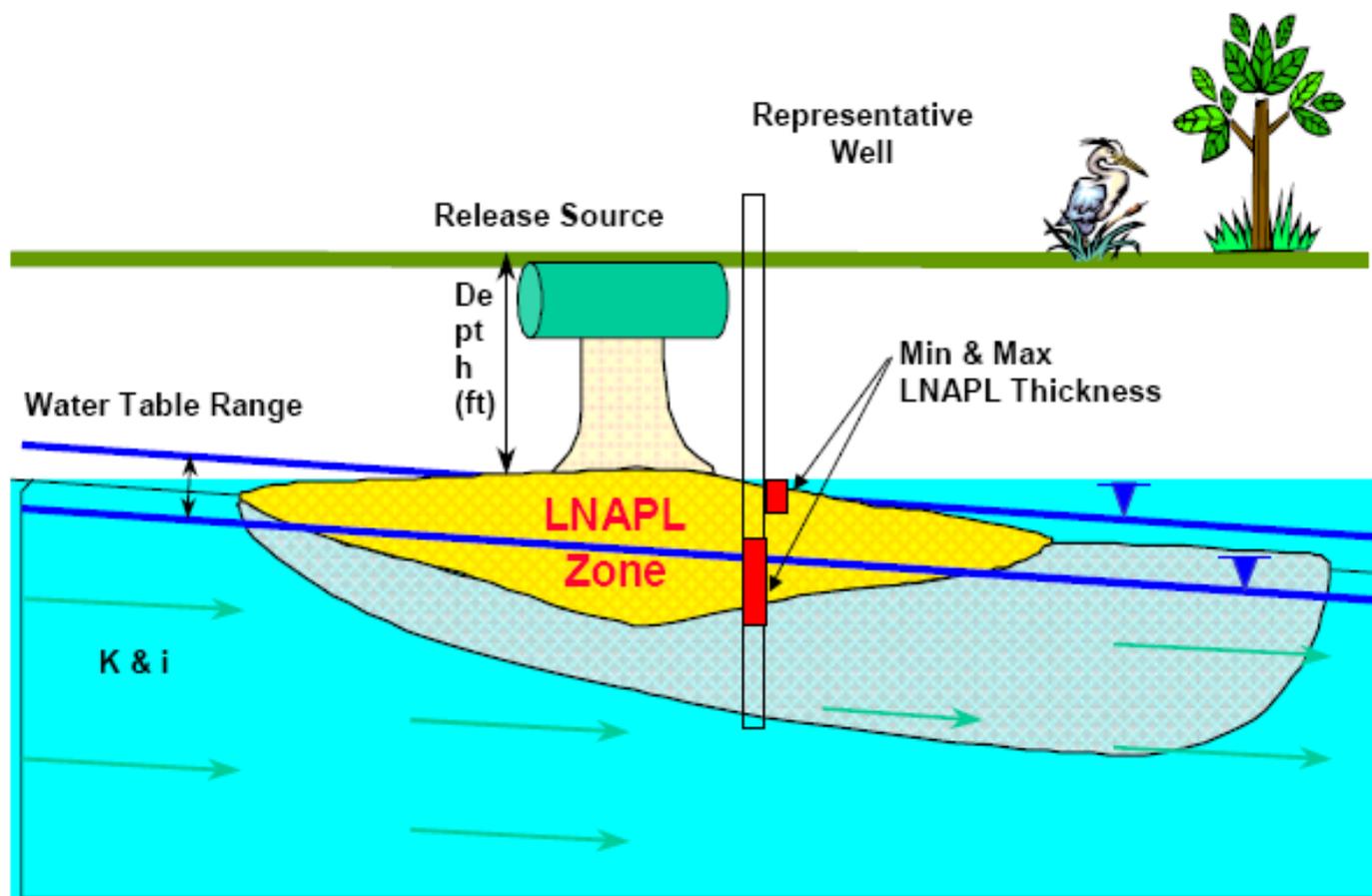
**$\rho_w$  = densité de l'eau (kg/m<sup>3</sup>)**

**$\rho_N$  = densité du LNAPL (kg/m<sup>3</sup>)**

**Exemple de corrélations entre les épaisseurs de surnageant mesurées dans le piézomètre et le volume spécifique de LNAPL dans les sols pour du fuel frais et différents types de sols (RTDF, 2005)**



# Variation de l'épaisseur de surnageant en fonction du battement de la nappe



API publication 4760



# Prise en compte de la phase dissoute

Quel est le relargage de la source de pollution dans les eaux souterraines ? Quel est et quel sera l'impact ?

- > Suivi piézométrique
- > Prise en compte des constantes d'adsorption
- > Prise en compte des tests de lixiviation / percolation
- > Prise en compte de la dégradation potentielle (type HC, conditions du milieu, accepteurs d'électrons ....)



# Exemple : comportement de certains BTEX + MTBE

## > Hors dégradation :

- L'Api (1994) a estimé que pour un aquifère sableux libre, la vitesse de transport du contaminant par rapport à la vitesse de la nappe est de :
  - 90% environ dans le cas du benzène,
  - 75% pour le toluène,
  - 67% pour l'éthyl benzène et le xylène.
- Cas du MTBE

## > Changement de composition de 3 coupes pétrolières pendant la biodégradation

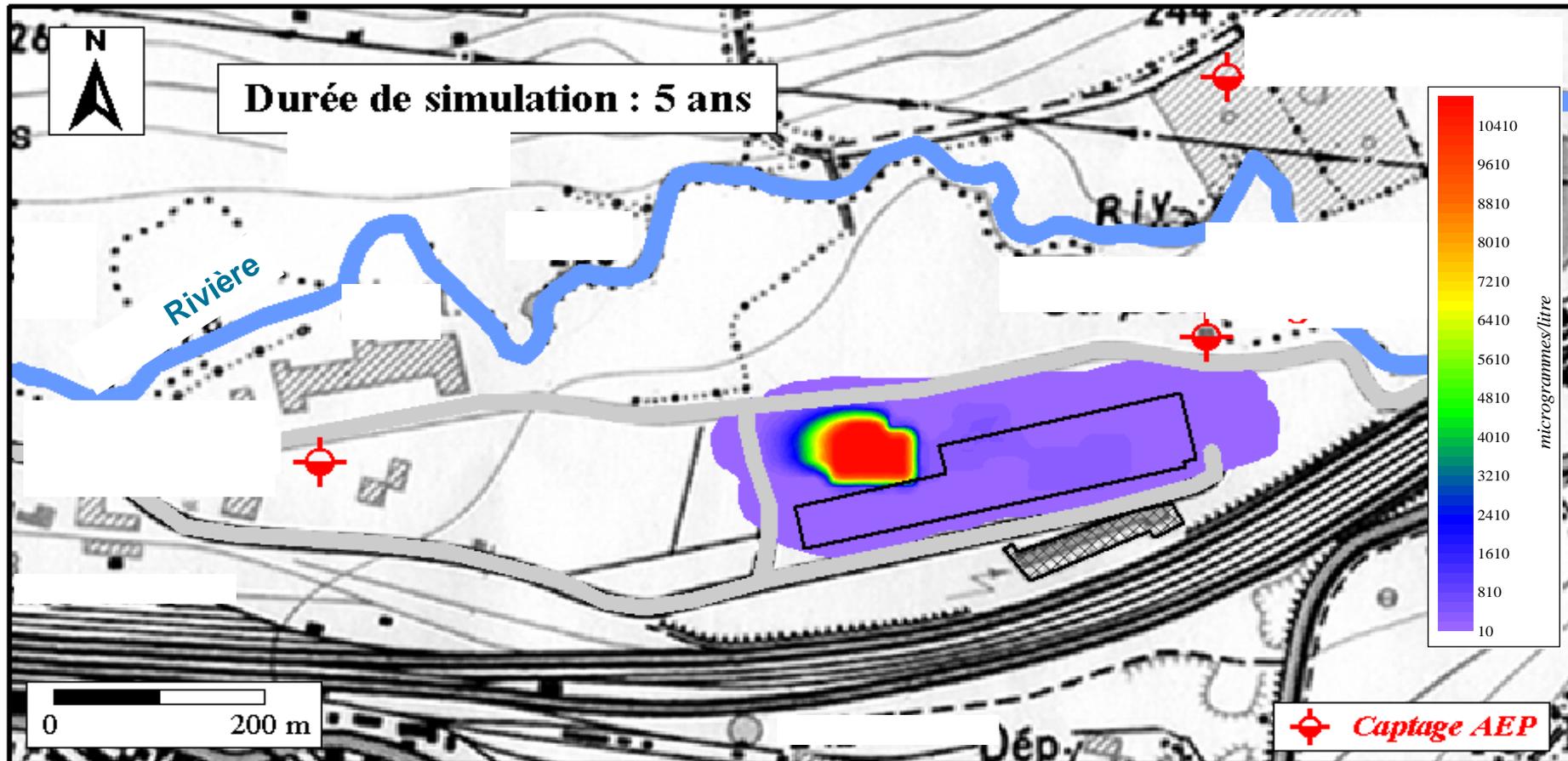
fuel type	degradation level	chemical contribution
	1	abundant n-alkanes
	2	light-end n-alkanes removed
	3	middle range n-alkanes, olefines, benzene and toluene removed
	4	more than 90% of n-alkanes removed
	5	alkylcyclohexanes and alkylbenzenes removed; isoprenoids and C0-naphtalene reduced
	6	isoprenoids, C1-naphtalenes, benzothiophene and alkylbenzothiophenes removed; C2-naphtalenes selectively reduced
	7	phenanthrenes, dibenzothiophenes and other polynuclear aromatic hydrocarbons reduced
	8	tricyclic terpanes enriched, regular steranes selectively removed C31- to C35-homohopanes reduced
	9	tricyclic terpanes, diasteranes and aromatic steranes abundant
	10	aromatic steranes and demethylated hopanes* predominant

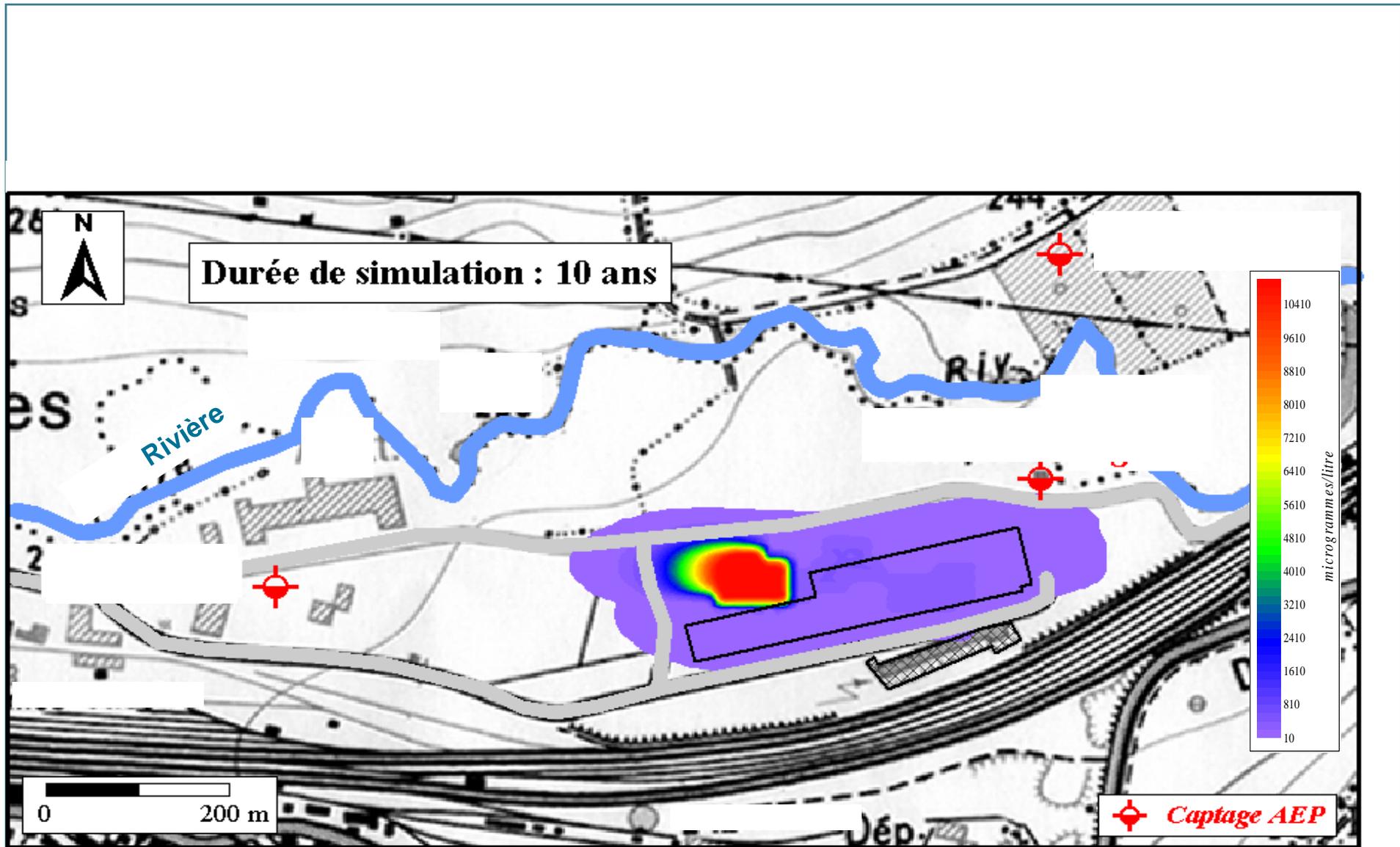
increasing level of biodegradation

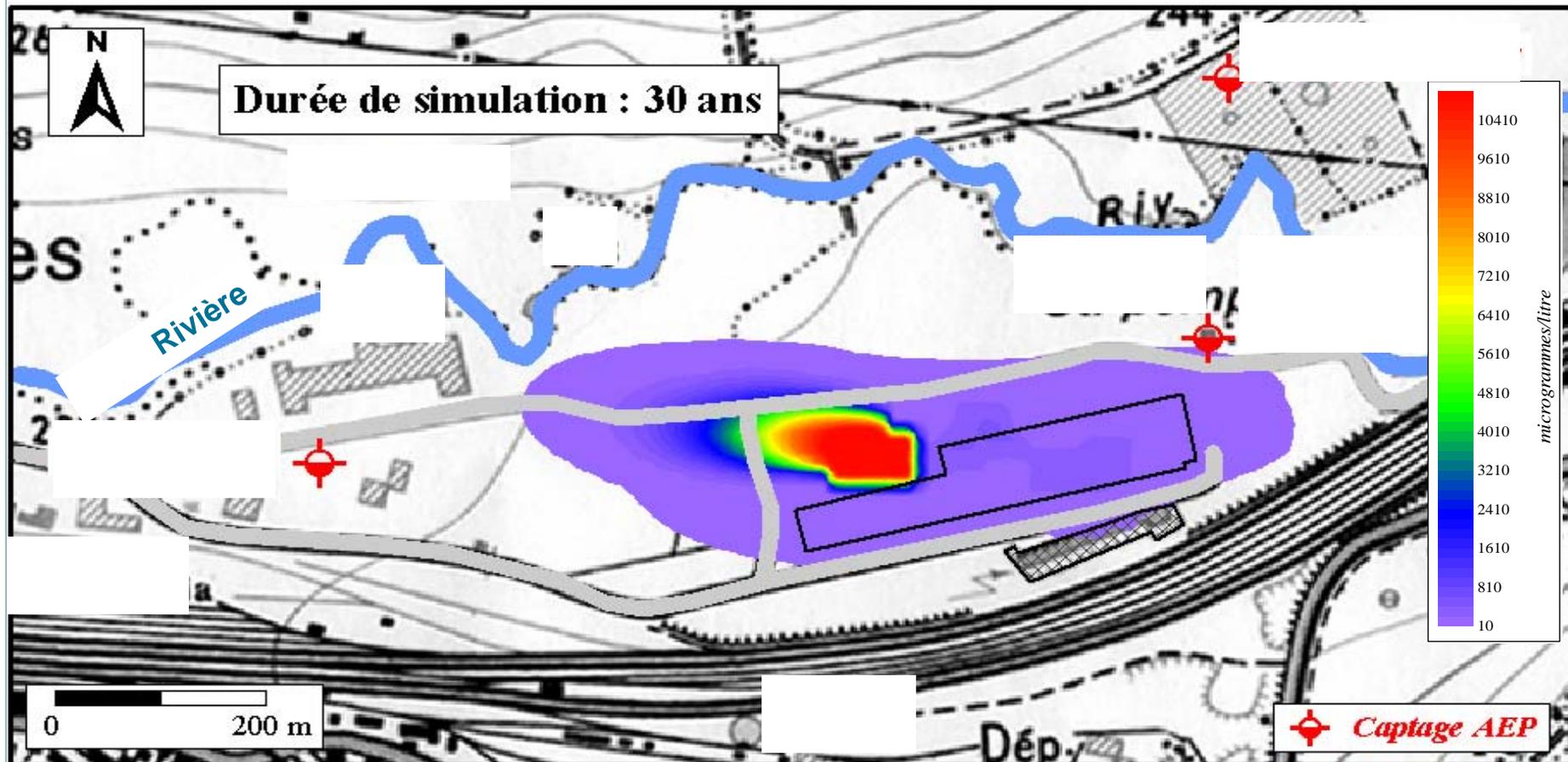
Kaplan et al, 1996

\* only present under special conditions

# Modélisation de la pollution des eaux souterraines (HC ali. C10-C12)







# Prise en compte du milieu sol

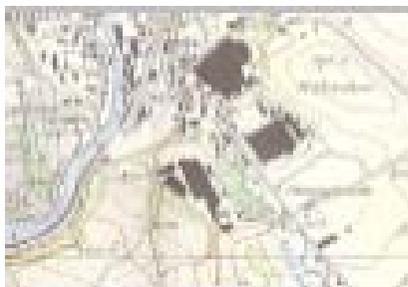
- > Le milieu sol n'est pris en compte que via la problématique de relargage dans les eaux souterraines
- > **19 sondages :**
  - 80 analyses (HCt – TPH working group, BTEX, HAP) sur la matrice sol
  - 6 tests de lixiviation
- > **Concentrations au droit de la source de pollution et en aval immédiat :**

	Concentrations en HCT (mg/kg)
Basse	350
Haute	32 460
Moyenne	12 140

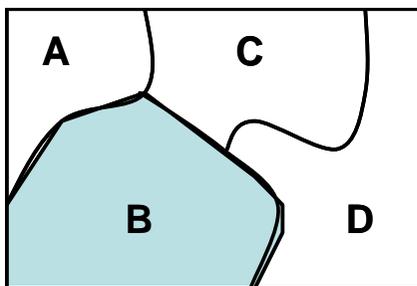
- > **Volume estimé : 500-800 m<sup>3</sup> de sols pollués (en première approche)**



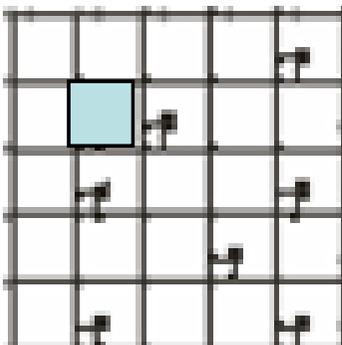
# Les échantillons de sols sont-ils représentatifs ?



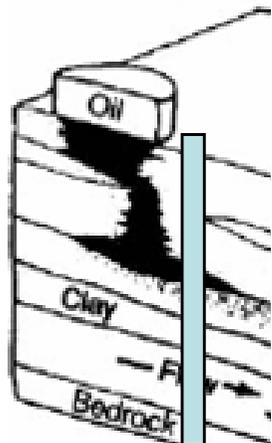
Echelle du site :  $>10^{10}$  kg



Zonation du site/ pollution potentielle  
Echelle de la zone :  $10^{6-8}$  kg



Maillage de la zone  
Echelle de la maille :  $10^{6-3}$  kg



Réalisation d'un sondage  
Echelle du sondage :  $10^{1-2}$  kg



Réalisation d'un échantillonnage  
Echelle de l'échantillon:  $10^{0-(-1)}$ kg

Réalisation d'un sous-échantillon pour traitement avant analyse  
Echelle du replicat:  $10^{-2}$ kg

Injection dans l'appareil de mesure  
Echelle appareil analytique:  $10^{-5}$ kg

**[Y]= 256 mg/kg**



Géosciences pour une Terre durable  
**brgm**

# Les techniques analytiques en devenir

## > Datation

### La datation de la source de pollution permet :

- De vérifier les modèles hydrogéologiques établis
- D'aider à identifier le moment de la pollution
- De servir d'appui au bilan coûts-avantage :
  - La source est-elle vieille ?
  - L'impact est-il vieux ?
  - Comment évoluent la source et l'impact ?

## Méthode de datation (1/3)

**> Pour les essences :**

ratio  $R_b = B+T/E+X$  (Kaplan et al, 1996)

**ratio décroît avec le temps selon une loi exponentielle :**

$$R_b = 6.0 \exp(-0.308t).$$

**Limite : connaissance du rapport dans la phase pure initiale**

# Méthode de datation (2/3)

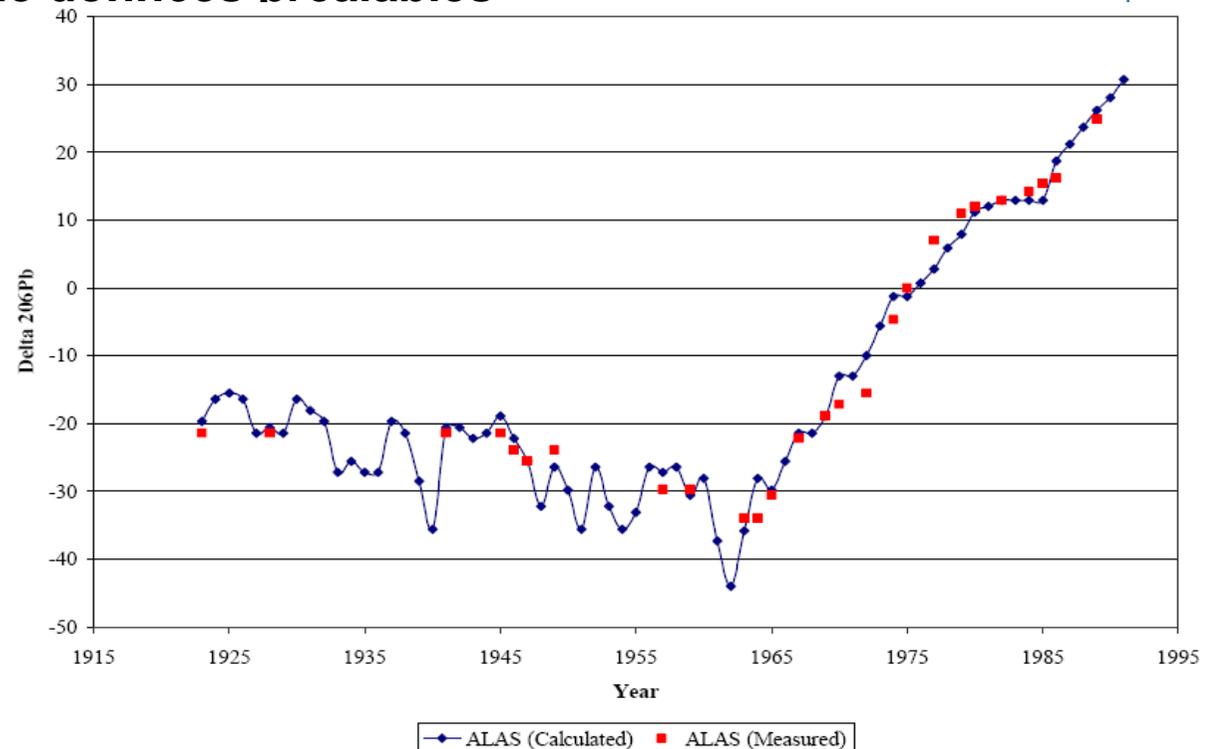
## > Pour les essences :

Utilisation des changements temporels des ratios isotopiques du plomb (206Pb/207Pb) Modèle ALAS (Hurst, 2002)

### Limites :

Fonctionne pour les essences contenant du plomb

Demande l'acquisition de données préalables



# Méthode de datation (3/3)

## > Pour le diesel

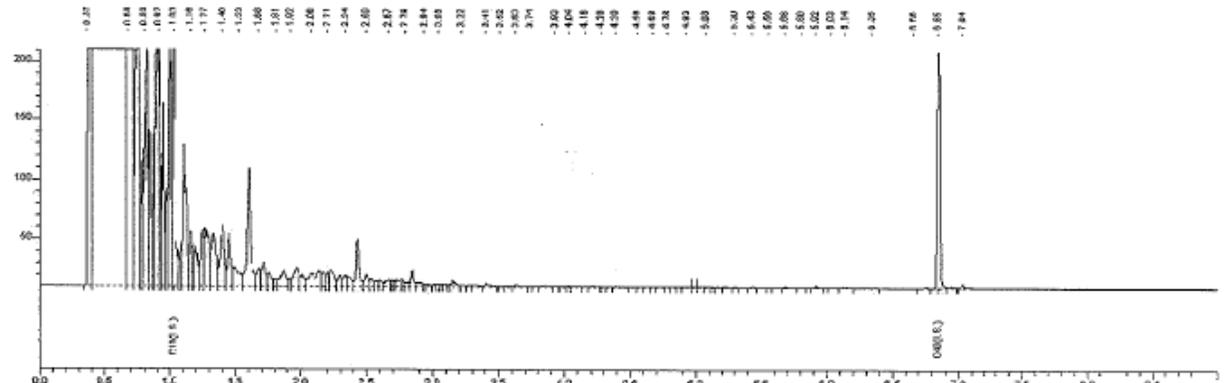
ratio n-heptadécane sur pristane (n-C17/Pr)  
(Christensen and Larson, 1993)

$T = -9.47 \text{ n-C17/Pr} + 20.5$  (approximation de Hurst and Schmidt, 2005 )

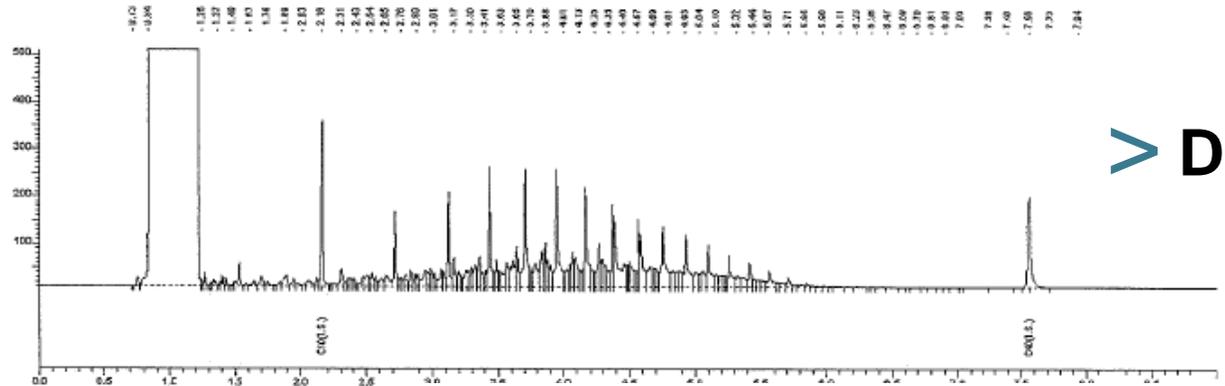
### Limites :

- Ne fonctionne que pour des déversements récents (< 20 ans)
- Dégradation variable selon les milieux : estimation plus qu'une datation

# Empreinte chimique de différentes coupes hydrocarbure dans un sol

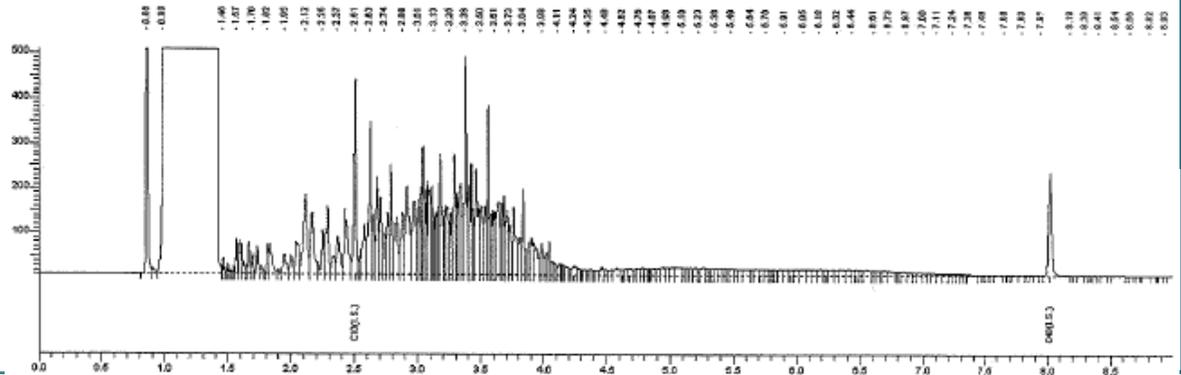


> Essence



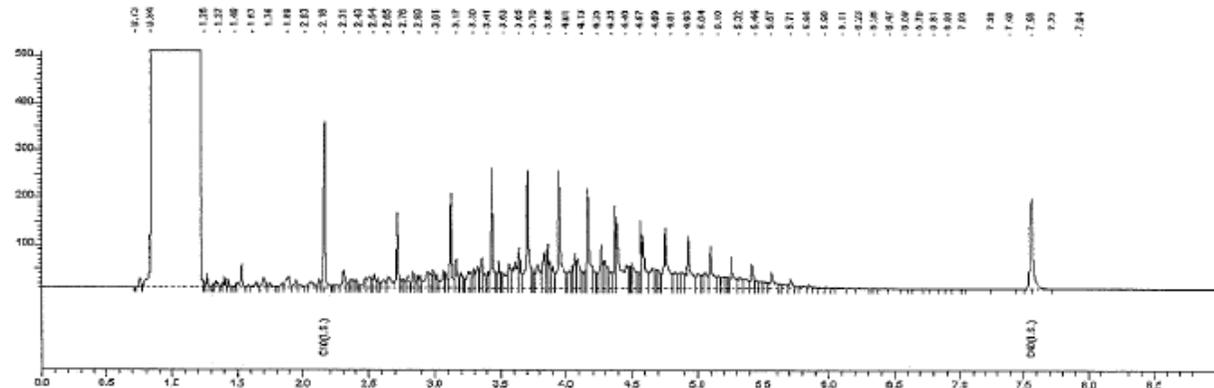
> Diesel

> Kérosène

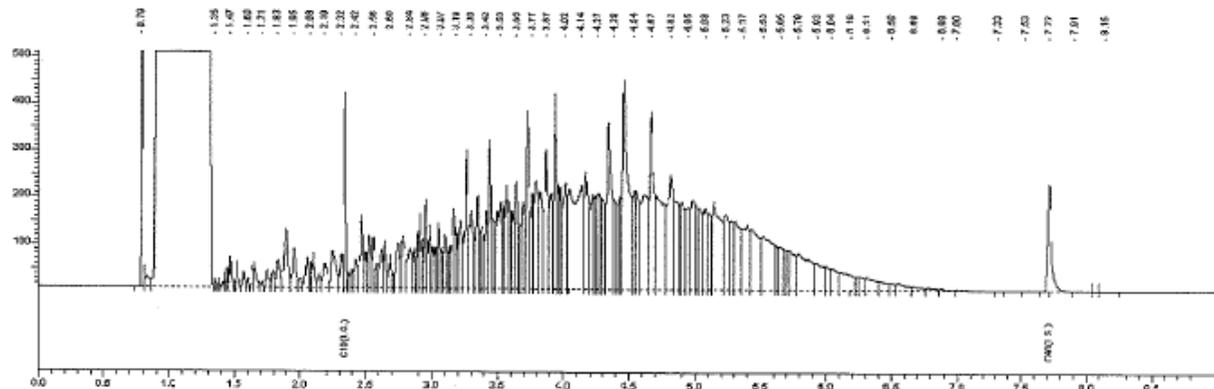


# Action de la biodégradation sur l'empreinte chimique d'un diesel

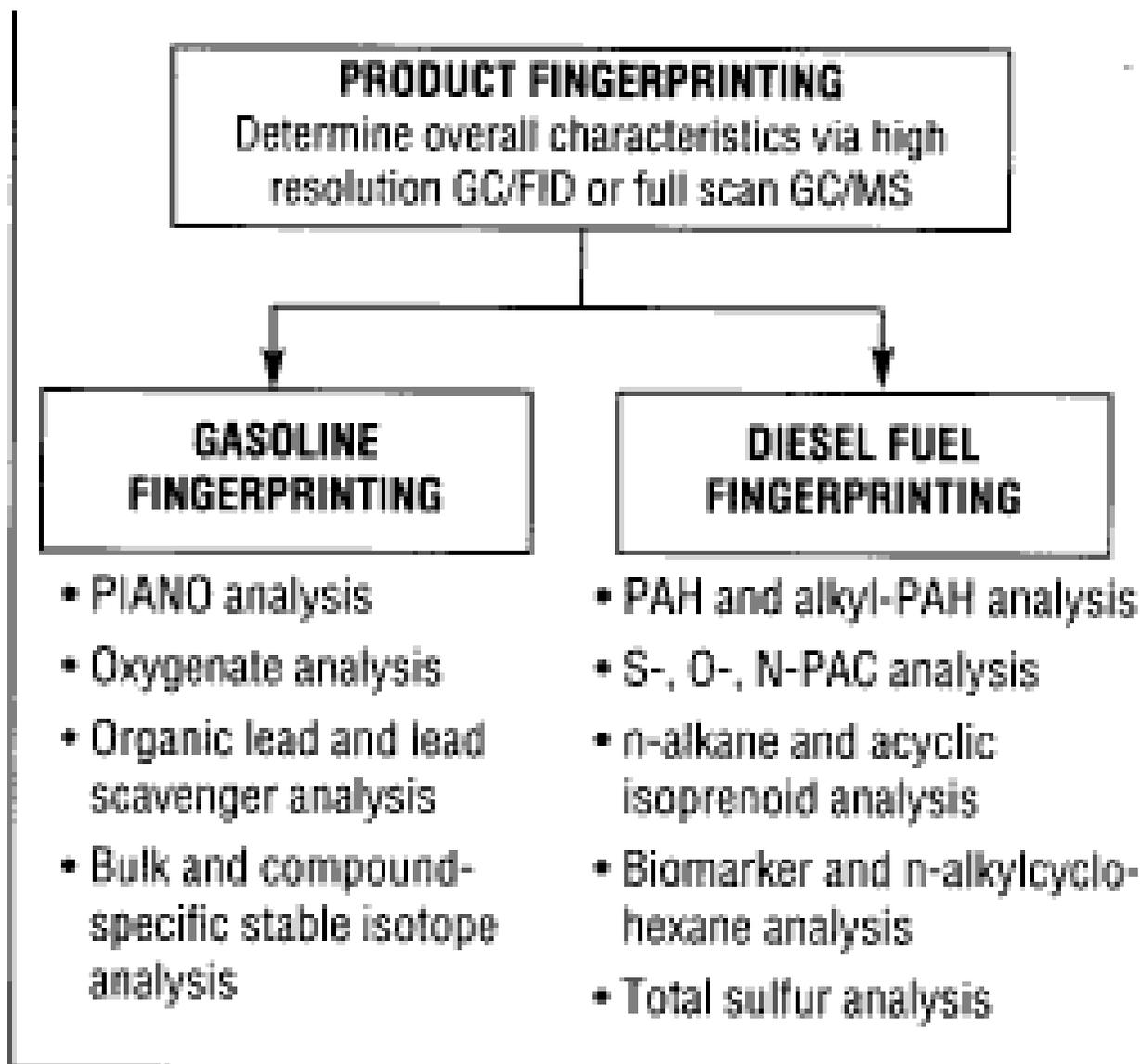
> Diesel



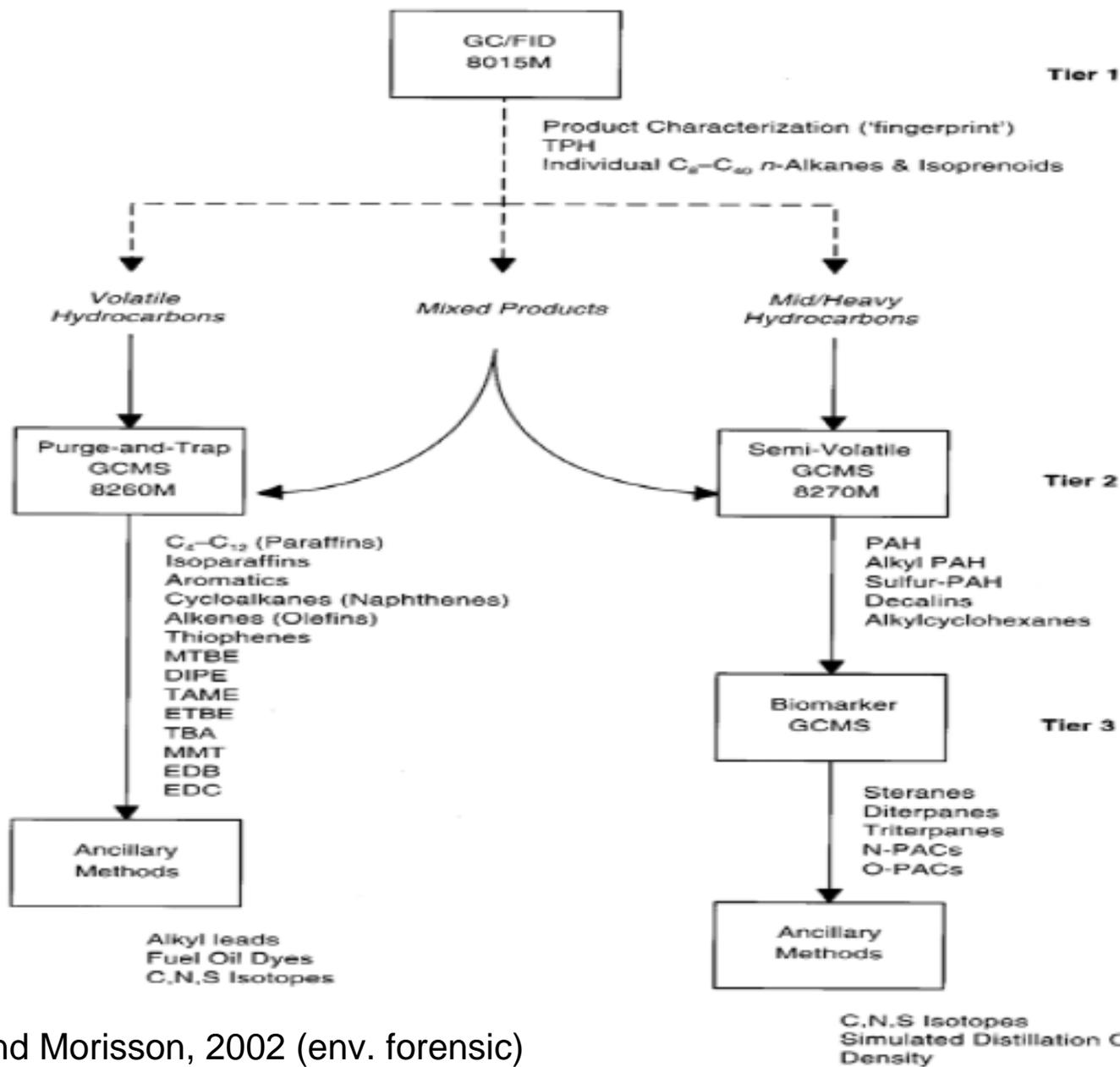
> Diesel  
biodégradé



# Identification d'une source (à partir des empreintes chimiques)



e durable



Murphy and Morisson, 2002 (env. forensic)

Service EPI / Unité SSP

ces pour une Terre durable

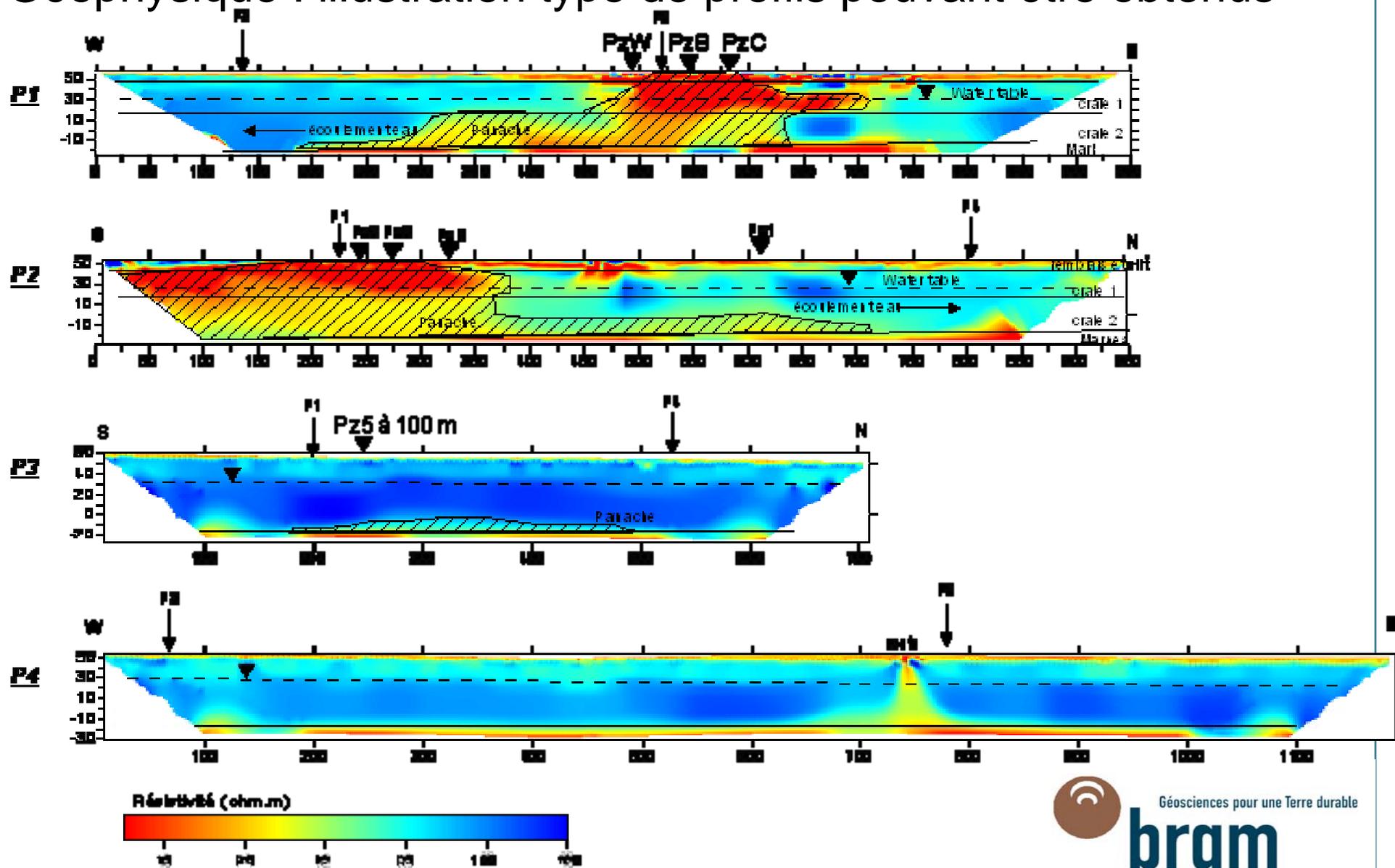


# Identification d'une source : l'apport de la géophysique

- > **Utilisable si la pollution a des conséquences en terme de conductivité/résistivité**
- > **Utilisable en caractérisation et en suivi de réhabilitation (indirect)**
- > **Rapide : permet une exploration systématique (id de pollution n'ont prévisible /historique : déversement sauvage)**
- > **Utile pour tracer et délimiter une pollution**
- > **Technique**
  - En surface (demande un profil en zone non contaminée pour évaluer la conductivité du milieu naturel)
    - Profil électromagnétique
    - Tomographie électrique
  - En forage (demande en parallèle, en plus du forage en zone non contaminée, la réalisation de profil gamma pour identifier les couches de terrains adjacentes)

ble

# Géophysique : illustration type de profils pouvant être obtenus



# Place des outils isotopiques

## > Mise en évidence d'une dégradation

- Source en résorption
- AN peut être envisagé comme technique de réhabilitation

## > Détermination d'une constante de dégradation

- Estimation d'une durée de traitement

## > Meilleures connaissance de l'hydrogéologie du site

## > Permet d'estimer le relargage de la source et le transfert et donc sert d'appui au bilan coûts/avantages

# Limite des outils isotopiques

- > **Il faut disposer du rapport isotopique à la source (souvent le piézomètre de plus forte concentration peut être retenu)**
  - Ceci sous-entend que lors du diagnostic on n'est pas passé à côté de la zone la plus contaminée
  
- > **Les concentrations doivent être assez élevées (surtout pour les eaux)**
  - Des procédures de concentrations se développent qui permettent d'envisager une diminution des teneurs nécessaire pour utiliser les outils isotopiques (enrichissements par purge and trap (P&T) et par microextraction sur phase solide (SPME))

**Rapport public en cours :**

**Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements**

